This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06641525 2

Bibliothèque de l'Elève Ingénieur

PHYSIQUE INDUSTRIELLE

THERMODYNAMIQUE

I

Notions Fondamentales

PAR

M. L. MARCHIS

Professeur-adjoint de Physique à la Faculté des Sciences de Bordeaux
Lauréat de l'Institut (Prix Plumey).

PRÉFACE DE M. P. DUHEM

Membre correspondant de l'Institut (Académie des Sciences)
Professeur de Physique Théorique à la Faculté des Sciences de Bordeaux

PARIS

GAUTHIER-VILLARS
Éditeur
55, Quai des Grands-Augustins, 55

ORTHOSIE

A. GRATIER ET J. REY
Éditeurs
25, Grande-Rue, 25

1904

PRIX : 5 francs.

AU PAYS DE LA HOUILLE BLANCHE

Etudes Electrotechniques

Ouvrages publiés dans cette nouvelle Collection :

Etude économique d'un Transport d'Energie à grande distance, par *E. DUSAUGEY*, ingénieur, Directeur de la Société d'Energie électrique de Grenoble, avec Préface, par *J. Pomchon*, professeur d'Electricité industrielle à l'Université de Grenoble. Un volume in-8° cartonné, 2e *Edition*..... 3 fr. 50

Les Installations Hydro-Electriques dans la région des Alpes, par *R. DE LA ROSSE*, ingénieur en chef des Ponts et Chaussées. Un volume grand in-8° cartonné, illustré de nombreuses gravures et dessins 2e édition..... 4 fr. »

Quelques Réflexions sur la Législation des chutes d'eau, par *R. DE LA ROSSE*, Brochure in-8°..... 1 fr. 50

Législation des Chutes d'Eau, Sources, Rivières, Cours d'eau non navigables ; Manuel pratique, commentaire des Lois et de la Jurisprudence civiles et administratives. Droits de Riveraineté, aperçu des Réformes proposées, par *Paul BOUGAULT*, avocat à la Cour d'appel de Lyon. Grand in-8°, 2e édit. revue et augmentée..... 7 fr.

Les Installations hydro-électriques de la Société de Fure et Morge. Usine génératrice de Champ (Isère), Transport de force à longue distance par courant alternatif triphasé, par *Ch. LEPINE*, ingénieur des Arts et Manufactures, Directeur général de la Société hydro-électrique de Fure et Morge, avec 62 figures dans le texte et 7 planches hors texte. Grand in-8..... 9 fr. »

Autorisation et Concession administratives pour l'occupation des voies publiques. — Eclairage électrique. — Energie. — Tramways. — Distribution d'eau. — Manuel pratique. Texte et commentaires des circulaires et arrêtés. Pouvoir du maire et du préfet. Excès de pouvoir. Formalités spéciales à diverses concessions. Conflits entre concessionnaires. Refus et retrait d'autorisation. Réformes proposées, par *Paul BOUGAULT*, avocat à la Cour d'appel de Lyon. 7 fr. 50

THERMODYNAMIQUE

I

Notions Fondamentales

THERMODYNAMIQUE

I

Notions Fondamentales

PAR

M. L. MARCHIS

Professeur-adjoint de Physique à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Lauréat de l'Institut (Prix Plumey).

PRÉFACE DE M. P. DUHEM

Membre correspondant de l'Institut (Académie des Sciences).

Professeur de Physique Théorique à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

GRENOBLE
A. GRATIER & J. REY
Editeurs

1904

THE NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY
302854

PRÉFACE

Les mots : *Mouvement perpétuel* peuvent être pris en deux sens bien distincts.

Imaginons un ensemble de corps entièrement isolé dans l'espace ; aucune action extérieure ne le sollicite et rien ne subit son action ; supposons qu'une suite plus ou moins compliquée de modifications le ramène à son état initial et rende à chacune de ses parties sa vitesse initiale ; rien ne l'empêchera de reprendre la route qu'il a déjà suivie, de parcourir une seconde fois le cycle qu'il a parcouru une première fois ; après ce parcours, il retrouvera encore son état initial et l'ensemble de ses vitesses initiales ; une troisième fois, il pourra reprendre la suite des modifications deux fois éprouvée ; la répétition indéfinie des mêmes transformations fera de notre ensemble de corps un *perpétuel mobile.*

Imaginons derechef un ensemble de corps isolé dans l'espace ; supposons qu'une suite de transformations le ramène à l'état initial, mais l'y ramène avec une force vive plus grande que celle qu'il avait au départ ; on pourrait, au moment de ce retour, accoupler notre système à quelque autre ensemble de corps qui s'emparerait, pour se mettre en mouvement, de la force vive en excès, tandis que chacune des masses du premier ensemble, alors ani-

mée de sa vitesse initiale, se remettrait en marche sur la route déjà suivie. La répétition indéfinie des mêmes opérations ne ferait pas seulement de notre premier ensemble un perpétuel mobile ; ce perpétuel mobile pourrait, périodiquement, communiquer une impulsion, toujours de même intensité, au corps étrangers ; ce serait un *perpétuel moteur.*

En affirmant l'impossibilité du mouvement perpétuel, selon le sens que l'on attribue aux mots, on formule deux négations bien distinctes ; ou bien on nie seulement la possibilité du perpétuel moteur, ou bien on nie même la possibilité du perpétuel mobile. Les phases dont la succession compose l'histoire de la Mécanique pourraient se partager en deux catégories : celles où l'on rejette seulement la possibilité du perpétuel moteur, celles où l'on repousse même la possibilité du perpétuel mobile.

A l'origine de notre science, se trouve une antique Dynamique ; esquissée dans les *Recherches physiques* d'Aristote, et surtout dans ses livres *Sur le Ciel*, elle s'est développée par les commentaires d'Alexandre d'Aphrodisias, de Simplicius, d'Averroes, des Scolastiques ; pour cette Mécanique, tout *mouvement violent* est essentiellement périssable ; tout ensemble de corps qu'une impulsion première a mis en branle tend au repos ; il ne peut exister ni perpétuel moteur, ni perpéptuel mobile ; le seul moteur éternel qu'elle reconnaisse est extérieur au monde de la matière et transcendant à ses lois.

Sans doute, ceux qui, sous l'influence d'Albert le Grand et de Roger Bacon, s'efforçaient de construire la Physique sur l'observation et l'expérience plus que sur les commentaires d'Aristote, ceux là niaient parfois que tout mouvement violent fût condamné à périr ; ainsi, après avoir

donné des propriétés de l'aimant un exposé (1) qui est un véritable modèle de méthode expérimentale, Pierre le Pélerin, seigneur de Maricourt, n'hésite pas à demander au magnétisme un perpétuel mobile ; mais l'échec immuable qui attendait tout constructeur de *perpetuum mobile* obligeait cette chimère à rejoindre la pierre philosophale et ramenait sans cesse les meilleurs esprits à l'adage d'Aristote.

Le génial précurseur des mécaniciens et des ingénieurs des temps modernes, Léonard de Vinci, revient sans cesse à cette affirmation qu'un moteur perd de sa puissance plus qu'il n'en communique à la chose mue et qu'ainsi tout ensemble de corps livré à lui même tend à l'immobilité :

« Aucune chose sans vie (2) ne peut pousser ou tirer sans accompagner la chose poussée ; ces moteurs ne peuvent être que force (3) ou pesanteur ; si la pesanteur pousse ou tire, elle ne fait ce mouvement dans la chose que parce qu'elle désire le repos, et aucune chose mue par son mouvement de chute n'étant capable de revenir à sa première hauteur, le mouvement prend fin. »

« Et si la chose qui meut une autre chose est la force, cette force, elle aussi, accompagne la chose mue par elle, et elle la meut de telle sorte qu'elle se consume elle-même ; étant consumée, aucune des choses qui ont été mues par elle n'est capable de la reproduire. Donc, aucune chose mue ne peut avoir une longue opération, parce que les causes manquant, les effets manquent. »

---

1. **Petri Peregrini Maricurtensis,** *De Magnete seu Rota perpetui mobilis libellus* (1269) — Publié par **G. Hellmann** dans : *Neudrucke von Schriften und Karten über Meteorologie und Erdmagnetismus ;* n° 10, *Rara magnetica* ; Berlin, 1896.

2. **Léonard de Vinci**, *Manuscrits,* publiés par A. Ravaisson-Mollien, **Ms. A.** de la Bibliothèque de l'Institut, fol. 21.

3. Léonard attribue ici au mot *force* (forza) un sens analogue à celui que Leibniz attribuera au mot *force-vive.*

Pour ces raisons, Léonard se prononce formellement (1) contre le mouvement perpétuel.

Plus net, plus précis encore et, si j'ose ainsi parler, plus *moderne* est Jérôme Cardan (2). Ce que cherchent, dit-il, ceux qui veulent construire un *perpetuum mobile*, c'est un appareil qui, soustrait à toute impulsion étrangère, renfermerait en lui-même une cause capable d'assurer la perpétuité de son mouvement; telle une horloge qui, au lieu de sonner les heures, remonterait elle-même les poids à leur première hauteur ; ainsi la constitution d'un *cycle fermé* est de l'essence même d'un mobile perpétuel :

« Necesse est igitur ut quod fertur, cum in fine est, demo referatur, si motus debet esse perpetuus. »

Mais, pour ramener à leur état primitif les diverses parties du perpétuel mobile, il faudra toujours dépenser plus de puissance motrice qu'elles n'en ont fourni en s'éloignant de cet état ; aucun cycle ne pourra se fermer sans un excès de puissance venue de l'extérieur et cet excès, que rien ne compense, rend impossible tout perpétuel mobile:

« At referri non potest, nisi ab excessu.... Quod autem minuitur semper, nisi fiat accessio, perpetuum esse non potest. »

Voici venir la révolution philosophique qui balayera les doctrines péripatéticiennes ; la tourmente va emporter le vieil axiome que tout mouvement violent est, par nature, voué à la destruction et tend au repos ; l'interprète le plus absolu des idées nouvelles va lui substituer ce principe (3):

---

1. **Léonard de Vinci**, *loc. cit.*, fol. 22.

2. **Hieronymi Cardani** medici Mediolanensis, *De Subtilitate* libri XXI; Lugduni, 1550 — Lib. XVII; Motum perpetuum non dari demonstratur.

3. **Descartes**, *lettre à Mersenne*, du 26 avril 1643. — (Œuvres de Descartes, édition Tannery et Adam. t. III, p. 643).

« Le mouvement ne peut périr, s'il n'est destruit par quelque cause extérieure, ou plustost s'il n'est changé, car je ne crois pas qu'il n'y ayt jamais rien qui le détruise. »

Cette permanence de la puissance motrice, elle s'affirme en la loi de l'inertie, lorsque Galilée proclame immuable la vitesse d'un projectile soustrait à toute action extérieure ; elle trouve une formule saisissante, mais inexacte, dans la loi de la conservation de la quantité de mouvement énoncée par Descartes ; elle reçoit enfin de Leibniz sa définitive expression, qui constitue la loi de la conservation de la force vive.

Selon cette loi, lorsque les diverses parties d'un système, soustrait à toute action extérieure, reprennent la configuration et l'état qu'elles avaient tout d'abord, la force vive du système reprend, elle aussi, sa valeur primitive ; le *perpétuel moteur* est donc une irréalisable chimère, mais tout système isolé est un *perpétuel mobile*. Cette proposition est à la base même des raisonnements par lesquels Leibniz établit sa loi nouvelle (1) :

« Rationi consentaneum est eadem motricis potentiae summam in natura conservari ; et neque imminui, quoniam videmus nullam vim ab uno corpore amitti, quin in aliud transferatur ; neque augeri, quia vel ideo motus perpetuus mechanicus nuspiam succedit, quod nulla machina, ac proinde ne integer qui-

1. **Leibniz**, *Brevis demonstratio erroris memorabilis Cartesii, et aliorum, circa legem naturalem, secundum quam volunt a Deo eamdem semper quantitatem motus conservari, quâ et in rebus mechanicis abutuntur.* Ex Actis Eruditorum. Lipsiae, Anno 1686. — « Il est raisonnable de croire qu'une somme invariable de puissance motrice se conserve dans la nature ; que cette somme ne saurait décroître, car nous ne voyons jamais un corps perdre de la puissance qu'elle ne soit transportée en un autre ; que cette somme ne saurait d'avantage augmenter, car jamais il n'est possible de réaliser le mouvement mécanique perpétuel, aucune machine, ni même l'emsemble de l'univers n'étant capable de rendre sa propre puissance plus intense hors de l'intervention d'une impulsion nouvelle venue de l'extérieur. »

dem mundus suam vim intendere potest sine novo externo impulsu. »

De la Dynamique que développent d'Alembert, Euler, Lagrange, Laplace, la loi de la force vive est un théorème essentiel ; cette Dynamique proclame donc l'impossibilité du perpétuel moteur ; elle s'efforce de : « Désabuser ceux qui croient qu'avec des machines chargées de leviers arrangés mystérieusement, on pourrait mettre un agent, si faible qu'il fût, en état de produire les plus grands effets (1). » Mais la possibilité du perpétuel mobile découle de ses premiers postulats, et dans le système solaire, dont dont elle tente d'analyser les moindres frémissements, elle en trouve la réalisation.

Assurément, aucun des assemblages de corps que nous pouvons agencer ne compose une machine dont le mouvement se perpétue ; l'impulsion communiquée à un tel mécanisme ne tarde pas à s'évanouir ; les mécaniciens n'auraient garde de contester une vérité à ce point évidente ; mais ils s'efforcent de la mettre d'accord avec leur principe ; ils réputent apparence, et non réalité, l'incessant déchet de la puissance motrice ; ils l'attribuent à des résistances extérieures, telles que celles de l'air ou des supports, ou bien encore à d'imperceptibles changements intérieurs, à des déformations, à des usures d'aspérités, qui constituent le *frottement*. L'existence de ces *résistances passives* ne permet pas la réalisation pratique du perpétuel mobile ; mais elle en laisse intacte la possibilité théorique.

Avec le XIXe siècle, les machines à feu, puis les machines électriques, prennent dans l'industrie une place chaque

1. **Lazare Carnot,** *Principes fondamentaux de l'Équilibre et du Mouvement,* p. 236. — Paris, An XI, 1803.

jour plus importante. Ceux qui ont en vain demandé aux anciens mécanismes de leur fournir un perpétuel moteur seront-ils plus heureux en faisant appel aux nouveaux agents ? Il importe de couper court à leurs folles et ruineuses espérances ; Sadi Carnot n'hésite pas à leur annoncer que leurs efforts seront, à l'avenir, aussi stériles que par le passé :

« L'acception générale et philosophique des mots *mouvement perpétuel*, dit-il (1), doit comprendre non pas seulement un mouvement susceptible de se prolonger indéfiniment après une première impulsion reçue, mais l'action d'un appareil, d'un assemblage quelconque, capable de créer la puissance motrice en quantité illimitée, capable de tirer successivement du repos tous les corps de la nature, s'ils s'y trouvaient plongés, de détruire en eux le principe de l'inertie, capable enfin de puiser en lui-même les forces nécessaires pour mouvoir l'univers tout entier, pour prolonger, pour accélérer incessamment son mouvement. Telle serait une véritable création de puissance motrice. Si elle était possible, il serait inutile de chercher dans les courants d'eau et d'air, dans les combustibles, cette puissance motrice ; nous en aurions à notre disposition une source intarissable où nous pourrions puiser à volonté..... Une semblable création est tout à fait contraire aux idées reçues jusqu'à présent, aux lois de la mécanique et de la saine physique ; elle est inadmissible. »

Sadi Carnot proclame donc l'impossibilité du perpétuel moteur ; il fait de cette impossibilité la pierre angulaire de sa théorie de la chaleur ; mais il ne nie point l'existence du perpétuel mobile ; le cycle de modifications que parcourt sa machine à feu idéale est un cycle *réversible* ; si l'on accouple deux telles machines, fonctionnant, en sens inverse l'une de l'autre, suivant deux cycles identiques, on obtiendra un assemblage dont le mouvement pourra, sans

1. **Sadi Carnot.** *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, pp. 21-22 ; Paris, 1824.

aucune impulsion venue de l'extérieur, se reproduire indéfiniment par périodes toutes semblables entre elles; en la Thermodynamique de Sadi Carnot, l'impossibilité du mouvement perpétuel s'entend au même sens qu'en la Dynamique du XVIIIe siècle.

Sadi Carnot avait déjà entrevu cette vérité : Les phénomènes naturels ne sont pas réversibles; la réversibilité est un caractère idéal, une propriété limite ; les modifications réelles peuvent tendre à devenir réversibles, mais elles ne peuvent jamais y parvenir. Cette idée, entrevue par Carnot, pénètre toute l'œuvre de Clausius :

« Le cas où la modification est réversible, dit-il (1), est une limite que l'on ne peut pas atteindre complètement, mais dont on peut s'approcher autant que l'on voudra. »

De deux modifications exactement inverses l'une de l'autre, l'une est conforme aux tendances de la nature et peut s'accomplir spontanément ; l'autre est contraire aux voies naturelles et ne peut résulter que d'une contrainte extérieure. Telle est la pensée maîtresse qui dirige les plus puissants écrits du physicien de Bonn.

Cette pensée, nous la rencontrons dès le premier mémoire que Clausius consacre à la théorie de la chaleur ; il y considère un système qui parcourt un cycle de Carnot sans que les corps étrangers lui fournissent aucun travail ; dans ces conditions, où aucune *compensation* n'est fournie ni par un travail externe, ni par un changement d'état, puisque la modification se ferme sur elle-même, non seule-

1. **R. Clausius**. *Sur l'application du principe de l'équivalence des transformations au travail intérieur (Poggendorff's Annalen*, Bd. CXVI, 1862. — *Recueil de Mémoires sur la Théorie mécanique de la Chaleur*, trad. Folie, t. I, mém. VI. p. 262).

ment Clausius affirme (1) que la source froide n'a pu céder de chaleur à la source chaude ; il affirme encore qu'une certaine quantité de chaleur a passé de la source chaude à la source froide.

De ce postulat fondamental jaillit bientôt une conséquence qui s'applique à tous les cycles non réversibles, c'est-à-dire à tous les cycles réels. Un tel cycle peut être décomposé en une suite infinie de modifications infiniment petites ; si **dQ** est la quantité de chaleur dégagée en une de ces modifications élémentaires, si **T** est la température absolue du système qui la subit, la somme des quotients tels que $\frac{dQ}{T}$, étendue au cycle total, est toujours positive (2).

Il n'est donc pas possible qu'une modification se ferme sur elle-même alors que rien ne se trouverait changé, ni au sein du système qui a parcouru le cycle, ni parmi les corps qui l'environnent ; les transformations qui se sont produites pendant la période d'*aller* ont quelque chose qui ne se peut compenser dans la période de *retour* ; et ce quelque chose qui demeure sans compensation lorsque s'achève le parcours du cycle, c'est la valeur de l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$; cette intégrale mesure avec exactitude cet *excès* dont Cardan signalait déjà l'existence sans pouvoir en préciser la nature.

L'inégalité dont est marqué, selon Clausius, tout cycle

1. **R. Clausius.** *Sur la force motrice de la chaleur et les lois qui s'en déduisent pour la théorie même de la chaleur* (*Poggendorff's Annalen*, Bd. LXXIX, 1850. — *Théorie mécanique de la chaleur*, trad. Folie, t. I, mém. I, p. 55).

2. **R. Clausius.** *Sur une autre forme du second principe de la théorie mécanique de la chaleur* (*Poggendorff's Annalen*, t. XCIII, 1854. — *Théorie mécanique de la chaleur*, trad. Folie, t. I, mém. IV, p. 150).

fermé réalisable, empêche un système isolé de jamais revenir à un état qu'il a une fois quitté ; s'il y revenait, en effet, il aurait décrit un cycle fermé ; et chacune des modifications élémentaires qui constitue ce cycle correspondrait à une valeur nulle du rapport $\frac{dQ}{T}$, car un système isolé ne peut ni dégager, ni absorber de chaleur; l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$, étendue au cycle, serait nulle et non négative. Partant, l'inégalité de Clausius exclut la possibilité non seulement de tout *perpétuel moteur*, mais encore de tout *perpétuel mobile*.

Cette inégalité, cependant, ne contredit nullement à la loi qui affirme la persistance de la puissance motrice ; incorrectement énoncée par les Cartésiens, puis rectifiée par Leibniz, cette loi s'est précisée par les travaux des géomètres du XVIIIe siècle ; grâce aux efforts de Robert Mayer, de Joule, de Colding, elle s'est enrichie d'une notion féconde, l'idée d'équivalence entre la chaleur et le travail mécanique ; elle est devenue le Principe de la conservation de l'énergie ; jointe à l'inégalité de Clausius, elle forme un couple de piliers robustes sur lesquels repose l'édifice de la Thermodynamique. Mais, tout en maintenant la perpétuité de la puissance motrice, le Principe de la conservation de l'énergie n'affirme plus la possibilité du perpétuel mobile, puisqu'aucun système isolé ne peut jamais reprendre son premier état.

La proposition de Clausius oblige l'une des notions essentielles de la Mécanique à rebrousser le chemin qu'elle avait parcouru en trois siècles ; elle nie l'indestructible persistance du mouvement, admise depuis Galilée, Descartes et Leibniz ; elle reprend, sous une forme rajeunie et

précisée par la langue mathématique, l'antique adage d'Aristote et des Scolastiques, qui condamne tout mouvement à disparaître, tout mobile à tendre au repos.

Cette conséquence des principes de Sadi Carnot et de Clausius, W. Thomson l'aperçoit le premier (1) et Clausius lui donne (2) bientôt la rigueur d'un théorème.

En un système isolé, la puissance motrice, l'*énergie totale*, somme de l'énergie interne et de la force vive, garde une valeur invariable ; mais, tandis que cette énergie totale se conserve sans altération, une sorte de direction fatale oriente dans un sens invariable tous les changements d'état que subit le système, faisant croître sans cesse l'*entropie* de ce système. Par une extrapolation audacieuse, Clausius transporte à l'univers entier les propositions qu'il a formulées au sujet d'un système isolé ; il lance ces deux affirmations, grosses d'une révolution scientifique :

Die Energie der Welt ist constant ;

Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

« L'Énergie de l'Univers est constante ; l'Entropie de l'Univers tend vers un maximum. »

La science du XVIIe siècle avait fait du monde un perpétuel mobile qui reproduirait éternellement la force vive de la chiquenaude créatrice ; la Thermodynamique de Clausius lui assigne pour terme un absolu repos.

Ainsi se trouvaient bouleversées des doctrines qu'autorisaient une longue fécondité, un harmonieux développement

1: **W. Thomson.** *On a universal Tendancy in the Nature to the Dissipation of Mechanical Energy* (Philosophical Magazine, 4e série, vol. IV, 1852).

2. **R. Clausius.** *Sur diverses formes des équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur, qui sont commodes dans l'application* (*Poggendorff's Annalen*, Bd. CXXV, 1865. — *Théorie mécanique de la chaleur*, trad. Folie, mémoire IX, t. I, p. 418).

poursuivi pendant trois cents ans ; un tel bouleversement ne pouvait manquer de susciter d'ardentes, d'opiniâtres protestations. Parmi les physiciens, plusieurs se refusaient à reconnaître comme légitime l'inégalité de Clausius ; afin qu'elle ne fût plus incompatible avec la possibilité d'un perpétuel mobile, ils la tranformaient en égalité ; par là, ils la mettaient d'accord avec la Dynamique classique.

C'est, en effet, le signe invariablement négatif du travail des résistances passives, de la viscosité et du frottement, joint au transport constant de la chaleur dans le sens où la température décroît, qui assure un signe constant à la *transformation non compensée ;* annuler cette transformation, c'est négliger le frottement et négliger la viscosité ; regarder le signe, invariablement positif, de cette transformation comme une apparence due à des modifications inaperçues, à des mouvements cachés, comme une illusion qui s'évanouirait si une vue plus perçante nous permettait de pénétrer plus avant dans le détail des phénomènes, c'est imiter les mécaniciens qui regardaient les actions de viscosité et de frottement comme des forces fictives.

Au contraire, admettre que l'inégalité de Clausius est la loi véritable et essentielle des modifications qui se produisent dans la matière inanimée, c'est regarder le frottement et la viscosité comme des réalités, c'est admettre que la loi de l'inertie, que le principe de d'Alembert, ne suffisent pas à édifier la Mécanique ; c'est rendre à la science du mouvement, simplifiée à l'excès par les audacieuses abstractions de Galilée, la complexité qui peut seule assurer sa vie et son développement.

C'est ce dernier parti qu'ont pris, avec R. Clausius et W. Thomson, les plus grands physiciens de tous pays,

Lord Rayleigh, Maxwell, Moutier, Gibbs, Horstmann, Helmholtz. Leur audace a été récompensée par une prodigieuse moisson de découvertes. La Mécanique nouvelle, prouvant sa légitimité par l'ampleur des domaines nouveaux qu'elle soumettait à la rigueur de ses lois, a réduit au silence ses contradicteurs. L'industrie, renonçant aux formules qui lui promettaient un perpétuel mobile, demande (1) à l'inégalité de Clausius un guide moins fallacieux ; les programmes des enseignements les plus élémentaires veulent que l'on unisse ces deux vérités : la Conservation de la puissance motrice et la Dissipation du mouvement.

Il était opportun qu'un écrit, à la fois élémentaire et rigoureux, exposât à tous ceux qui en ont besoin, la doctrine issue de ces deux principes ; c'est pourquoi M. L. Marchis a composé le présent livre ; c'est aussi pourquoi tous ceux qui s'intéressent à la Philosophie naturelle feront bon accueil à ce petit traité.

Bordeaux, 24 juillet 1903.

P. DUHEM.

1. Voir **S. Swinburne**, *Electrical Review*, n° 1301 ; 1903.

INTRODUCTION

La plupart des traités élémentaires de Thermodynamique publiés dans ces dernières années laissent entièrement de côté ou ne font qu'indiquer les théorèmes relatifs aux modifications des systèmes réels affectés de viscosité et de frottement. Cependant, comme le montre M. Duhem dans l'admirable préface qu'il a bien voulu écrire pour ce livre, les travaux des grands physiciens tels que Clausius, W. Thomson, lord Rayleigh, Gibbs, Helmholtz, ont édifié une Thermodynamique qui traite des problèmes moins simples et plus voisins de ceux qui se posent dans la pratique de l'ingénieur que les questions relatives aux modifications réversibles des systèmes dénués de résistances passives. Cette Thermodynamiqne est exposée magistralement par M. Duhem dans les nombreux écrits qu'il publie depuis plusieurs années et notamment dans son Traité élémentaire de Mécanique Chimique fondée sur la Thermodynamique (1).

C'est sur les conseils de ce maître, et pour répondre à l'appel aimable et flatteur d'un autre de nos maîtres, M. Pionchon, que nous avons entrepris de reprendre

1. *P. Duhem.* Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique, 4 vol. (Paris. A. Hermann).

cet exposé des théories nouvelles de la Thermodynamique et de leur donner une forme élémentaire débarrassée, autant que possible, des développements mathématiques, afin de les mettre à la portée de tous ceux qui s'intéressent aux applications pratiques des principes fondamentaux de cette science (1).

Ce traité n'est donc pas un exposé complet de la Thermodynamique ; il ne fait pas double emploi avec les remarquables ouvrages spéciaux qui ont été écrits sur cette question (2). Il a seulement pour but, en précisant le sens et la portée des principes fondamentaux de cette science, de montrer dans quelles conditions ces principes peuvent être appliqués aux machines thermiques, et quelles sont les restrictions que comportent les propositions qui en sont déduites. D'où la division de ce traité en deux parties : l'une, que nous publions aujourd'hui, contient l'exposé des principes fondamentaux de la Thermodynamique et des théorèmes que l'on peut en déduire dans l'étude des modifications des systèmes en général ; l'autre, plus particulière, sera le développement des applications de ces principes aux systèmes qui présentent un intérêt spécial pour l'ingénieur, c'est-à-dire aux

---

1. Notre tâche a été singulièrement facilitée par les articles que M. Duhem a écrits pour la *Revue Générale des Sciences.* (14e Année. 30 janvier à 15 avril 1903) et par l'ouvrage *Thermodynamique et Chimie* publié récemment chez A. Hermann.

2. Voir *Lippmann.* Thermodynamique. (Paris. Carré et Naud).
H. Poincaré. Thermodynamique. (Cours de physique mathématique de la Faculté des Sciences de Paris). (Paris. Carré et Naud.)
Pellat. Thermodynamique. (Cours de la Faculté des Sciences de. Paris.) (Paris. Carré.)
Blondlot, Introduction à l'étude de la Thermodynamique. (Paris Gauthier-Villars, 1888.)

fluides considérés jusqu'au voisinage de leur point critique.

La première partie de notre travail débute par un exposé rapide de quelques théorèmes de mécanique qui conduisent immédiatement à une première forme du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail et à la notion d'équivalent mécanique de la chaleur. Cette première expression de ce principe qui est applicable seulement à l'étude des systèmes non susceptibles de changements d'état, est alors étendue, par voie d'hypothèse, aux transformations quelconques des systèmes. Une telle extension est caractérisée par l'introduction de l'énergie interne, elle permet de rectifier et de préciser le théorème fondamental de la calorimétrie chimique énoncé par Lavoisier et Laplace et appliqué depuis par tous les chimistes.

La définition un peu abstraite de la modification réversible est illustrée et rendue plus concrète, non seulement par des exemples de systèmes susceptibles de présenter des modifications réversibles tels que les gaz ou les vapeurs saturées, mais encore par des exemples de transformations non réversibles, de transformations se produisant, soit dans des systèmes à frottement, soit dans des systèmes présentant des modifications permanentes. De même que le principe de l'équivalence, le principe de Carnot-Clausius est admis comme un postulat dont toutes les conséquences se vérifient par l'expérience. Par quelle suite d'autres postulats ces deux principes peuvent-ils se ramener l'un à l'autre ? Quelle est la genèse des idées qui ont conduit les physiciens à les énoncer? Ce sont là autant de questions que nous laissons de côté pour mettre en

de donner une forme concrète à ces grandeurs en montrant comment on peut les exprimer en unités de travail ou de quantité de chaleur.

Qu'il nous soit permis, en terminant cet aperçu des questions que nous nous proposons de développer, d'appeler plus particulièrement, sur ce premier volume, l'attention de nos collègues de l'enseignement secondaire. Les matières qui y sont traitées répondent, en effet, à quelques-uns des articles introduits récemment dans le programme d'études des Lycées ; nous espérons que les professeurs chargés de les enseigner pourront trouver dans cet ouvrage quelques indications utiles pour faire comprendre à leurs élèves la signification et la portée des principes fondamentaux de la Thermodynamique.

CHAPITRE PREMIER

Principe de l'Équivalence de la Chaleur et du Travail

§ 1. Le Travail et la Force vive (1)

1. — **Travail d'une force constante en grandeur et en direction.** — Un point matériel soumis à l'action d'une force F constante en grandeur et en direction, se déplace d'une longueur $MM' = l$ dans la direction de la force. On nomme alors **travail** de la force F le produit Fl affecté du signe + si le point matériel se meut dans le sens même de la force et du signe — s'il se meut en sens contraire.

Cette définition suffit à fixer l'unité de travail : *Lorsqu'un point matériel, soumis à l'action d'une force constante égale à l'unité de force se déplace, dans la direction de la force de l'unité de longueur, le travail accompli est égal à l'unité de travail.*

Le tableau suivant fait connaître les relations que présentent entre elles les diverses unités de travail qu'on a le plus souvent à considérer dans les applications de la mécanique, en indiquant au point de rencontre de chaque ligne et de chaque colonne, le

1. Nous ne faisons ici que rappeler sommairement ces notions et, pour leur étude détaillée, nous renvoyons le lecteur au volume de la *Bibliothèque de l'Elève Ingénieur* consacré aux **Grandeurs mécaniques**.

rapport de l'unité inscrite en tête de la ligne à l'unité inscrite en tête de la colonne.

TABLEAU I.
UNITÉS DE TRAVAIL

UNITÉS	ERG.	KILOGRAMMÈTRE	CHEVAL-HEURE	JOULE
Erg.....	1	10^{-8}	37×10^{-15}	981×10^{10}
Kilogrammètre.	10^{8}	1	37×10^{-7}	981×10^{-2}
Cheval-heure...	27×10^{12}	27×10^{4}	1	265×10^{4}
Joule.....	102×10^{5}	102×10^{-3}	38×10^{-8}	1
Watt-heure....	37×10^{9}	370	14×10^{-4}	36×10^{2}
Hectowatt-heure	37×10^{11}	37×10^{3}	14×10^{-2}	36×10^{4}
Kilowatt-heure.	37×10^{12}	37×10^{4}	14×10^{-1}	36×10^{5}
Foot-Pound....	138×10^{5}	138×10^{-3}	513×10^{-9}	135×10^{-2}

UNITÉS	WATT-HEURE **w-h**	HECTO-WATT-HEURE **hw-h**	KILO-WATT-HEURE **kw-h**	FOOT-POUND
Erg.....	27×10^{-12}	27×10^{-14}	27×10^{-15}	723×10^{-10}
Kilogrammètre..	27×10^{-4}	27×10^{-6}	27×10^{-7}	723×10^{-2}
Cheval-heure ..	730	73×10^{-1}	73×10^{-2}	195×10^{4}
Joule.....	28×10^{-5}	28×10^{-7}	28×10^{-8}	741×10^{-2}
Watt-heure....	1	10^{-2}	10^{-3}	27×10^{2}
Hectowatt-heure,	10^{2}	1	10^{-1}	27×10^{4}
Kilowatt-heure..	10^{3}	10	1	27×10^{5}
Foot-Pound....	37×10^{-5}	37×10^{-7}	37×10^{-8}	1

2. — Travail de la pesanteur.

Considérons une force constante en grandeur et en direction, dont le point d'application suit une trajectoire quelconque ; considérons, par exemple, la pesanteur. Si z_0 et z_1 (fig. 1) sont les cotes de deux points M_0 et M_1 au-dessus d'un plan horizontal P, on obtient le travail $\mathcal{T}$ effectué par la pesanteur sur un point matériel se déplaçant de M_0 en M_1 en faisant le produit

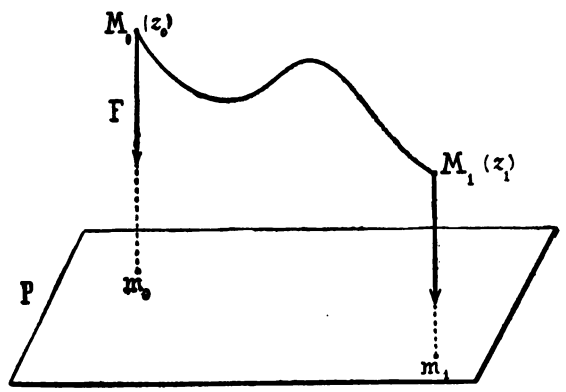


FIG. 1

de la force F sollicitant ce point par la somme des projections des éléments de la courbe M_0 M_1 sur la direction de la force, somme qui n'est autre que la différence $z_0 - z_1$ des cotes des points M_0 et M_1 par rapport au plan P :

$$\mathcal{T} = F(z_0 - z_1)$$

Mais si m est la masse du point et g l'accélération moyenne de la pesanteur au lieu où il se trouve on a

$$F = mg$$

et par suite

$$\mathcal{T} = mg(z_0 - z_1) \qquad (1)$$

Remarquons que, d'après cette expression, la valeur de $\mathcal{T}$ ne change pas quand, les points M_0 et M_1 étant fixes, la trajectoire est modifiée d'une façon quelconque dans l'intervalle. On exprime ce fait en disant que le travail $\mathcal{T}$ est indépendant des positions intermédiaires par lesquelles passent le point matériel se déplaçant de la position M_0 à la position M_1.

3. — Travail des forces appliquées à un système. — Lorsqu'un système mécanique, composé d'un certain nombre de points matériels, se déplace et

se déforme sous l'action des forces qui sollicitent ses divers points, le travail effectué par ces forces, est, par définition, la somme des travaux effectués dans le déplacement des divers points matériels.

Appliquons cette définition au travail effectué lorsqu'un système de points matériels se déplace et se déforme sous l'action de la pesanteur.

Soient : m, m', m'',.... les masses des divers points matériels qui composent le système ;

z_0, z'_0, z''_0,.... les cotes de ces différents points au-dessus d'un plan horizontal **P** (*fig.* 1), au début du déplacement ;

z_1, z'_1, z''_1,... les cotes de ces mêmes points au-dessus du plan **P**, à la fin du déplacement.

En vertu de l'égalité (1) et de la définition précédente, le travail accompli aura pour valeur

$$\mathcal{T} = mg(z_0 - z_1) + m'g(z'_0 - z'_1) + m''g(z''_0 - z''_1) + \dots$$

Mais

$$mgz_0 + m'gz'_0 + m''gz''_0 + \dots$$

est la somme des moments, par rapport au plan **P**, des poids des divers points matériels, pris dans leur position initiale ; on sait que cette somme est égale au moment par rapport au plan **P** du poids total du système, ce poids étant appliqué à la position initiale du centre de gravité.

Si donc on désigne par $M = m + m' + m'' + \dots$ la masse totale du système, par Z_0 la cote initiale du centre de gravité du système au-dessus du plan **P**, on a :

$$mgz_0 + m'gz'_0 + m''gz''_0 + \dots = MgZ_0$$

De même, si l'on désigne par Z_1 la cote finale du centre de gravité au-dessus du plan **P**, on a :

$$mgz_1 + m'gz'_1 + m''gz''_1 + \dots = MgZ_1$$

On a donc :

$$\mathcal{T} = Mg(Z_0 - Z_1) \qquad (2)$$

Lorsqu'un système matériel pesant se déforme et se déplace d'une manière quelconque, le travail effectué par la pesanteur est le produit du poids du système

par la hauteur de chute du centre de gravité. Il est indépendant de la forme de la trajectoire suivie par ce centre de gravité.

4. — **Travail produit par un système.** — Considérons le travail $\mathcal{T}'$ égal et de signe contraire au travail $\mathcal{T}$ accompli par la pesanteur sur le système précédent.

$$(3) \qquad \mathcal{T}' = -\mathcal{T} = \mathbf{Mg}\,(\mathbf{Z}_1 - \mathbf{Z}_0)$$

Ce travail $\mathcal{T}'$ est le travail qu'est susceptible de *produire* le système matériel pesant dont le centre de gravité passe de la cote $\mathbf{Z}_0$ à la cote $\mathbf{Z}_1$.

Plus généralement on appelle **travail effectué ou produit par un système,** *le travail égal et de signe contraire au travail des forces appliquées à ce système.*

5. — **Dans certains cas, le travail effectué par un système dépend seulement de l'état initial et de l'état final de ce système.**

Pour connaître le travail effectué par un système soumis uniquement à l'action de la pesanteur, il suffit de connaître la cote initiale et la cote finale du centre de gravité ; il est entièrement superflu de connaître la forme de la trajectoire que le centre de gravité du corps a suivie dans sa chute et les changements de figure ou de dimension que le corps a pu éprouver durant cette chute. *Le travail effectué, dans ces conditions, dépend exclusivement de l'état initial et de l'état final du système.*

6. — **En général, le travail produit par un**

système dépend de toute la modification imposée à ce système.

Mais le cas que nous venons d'indiquer est loin d'être général.

On démontre, en effet, en mécanique, le théorème suivant :

Lorsqu'un système soumis à certaines forces subit une modification déterminée, en général, il ne suffit pas, pour connaître le travail produit par le système, durant cette modification, de connaître l'état initial et l'état final, il faut encore connaître toute la série des états intermédiaires par lesquels passe le système.

Prenons un exemple :

On sait que l'on appelle pression **P** exercée sur une surface **S** le quotient

$$P = \frac{F}{S}$$

F étant la force appliquée à la surface **S**.

Considérons un corps soumis uniquement à une pression normale et uniforme **P**; lorsque le volume de ce corps passe de la valeur V_0 à la valeur V_1, le travail produit a pour expression :

$$(4) \qquad \mathfrak{T} = \int_{V_0}^{V_1} P\,dV$$

En général, la valeur de cet intégrale dépend de la manière dont le volume **V** du corps passe de la valeur V_0 à la valeur V_1 ; le travail $\mathfrak{T}$ dépend donc des états intermédiaires par lesquels passe le corps entre l'état initial caractérisé par la valeur V_0 du volume et l'état final caractérisé par la valeur V_1.

Mais supposons que la pression **P** reste constante pendant cette transformation qui fait passer le corps du volume V_0 au volume V_1, l'égalité (4) devient en faisant sortir le facteur **P** du signe $\int$

$$(4\ bis) \qquad \mathfrak{T} = P(V_1 - V_0)$$

Dans ces conditions, le travail produit ne dépend plus que des valeurs initiale et finale du volume et nullement des transformations intermédiaires que subit le système entre cet état initial et cet état final.

7. — **Potentiel externe**. — Lorsque les forces qui sollicitent un corps sont telles que pour connaître le travail effectué durant une modification, il suffit de connaître l'état initial et l'état final, on peut, à chaque état de système, faire correspondre une certaine grandeur Ω à l'aide de laquelle le travail effectué au cours d'une certaine modification s'exprime simplement par l'excès de la valeur finale de cette grandeur sur sa valeur initiale.

Si Ω_1 désigne la valeur finale de Ω et de Ω_0 sa valeur initiale, le travail effectué a pour expression :

$$(5) \qquad \mathfrak{T} = \Omega_1 - \Omega_0$$

On dit alors que le corps admet un **potentiel externe** représenté par cette grandeur Ω.

Par exemple, d'après l'égalité (3), un corps soumis uniquement à l'action de la pesanteur admet comme potentiel externe : **MgZ**. De même, d'après l'égalité (4 *bis*), un corps soumis uniquement à une pression

normale uniforme et constante **P** admet comme potentiel externe **PV**.

8. — **Force vive.** — Considérons un système formé de points matériels dont les masses sont $m, m', m'', \ldots$; supposons ce système en mouvement et, à un instant donné, soient $v, v', v'', \ldots$, les vitesses des divers points : multiplions la masse de chaque point par le carré de la vitesse qui l'anime et faisons la somme des produits ainsi obtenus ; la moitié de cette somme c'est-à-dire.

$$W = \frac{1}{2}(mv^2 + m'v'^2 + m''v''^2 + \ldots)$$

est ce qu'on nomme **la force vive** du système à l'instant considéré.

La force vive d'un système est donc une quantité essentiellement positive, à moins que le système ne soit immobile, cas auquel la force vive est nulle.

Le théorème des forces vives s'énonce de la manière suivante.

Si l'on considère, pendant un laps de temps quelconque, un système en mouvement, la diminution de la force vive pendant ce temps est égale au travail produit par le système.

Si, pendant le laps de temps considéré, le système passe d'un état initial **O** à un état final **1** et si W_0 et W_1 sont les valeurs initiale et finale de la force vive, le travail $\mathfrak{T}$ produit par le système est, d'après la proposition précédente, donné par la relation :

$$\mathfrak{T} = W_0 - W_1 \qquad (6)$$

9. — **Travail externe. Travail interne.** — Faisons ici une remarque qui sera dans la suite d'une grande utilité.

Le travail produit par le système se compose de deux parties : *le travail externe et le travail interne*. Les corps extérieurs au système exercent sur lui certaines forces ; le travail produit par le système pour résister à ces forces est ce que nous appelons le *travail externe* produit par le système. D'un autre côté, les différents corps qui constituent le système exercent des actions les uns sur les autres ; le travail de ces forces dans le déplacement du système est le *travail interne* produit par le système.

Pour éclairer cette distinction, prenons un exemple. Considérons un système formé de la Terre et de la Lune ; le Soleil et les autres planètes exercent sur ce système des attractions ; le travail externe est le travail produit par l'ensemble de la Terre et de la Lune pour résister à ces attractions. De plus, la Terre et la Lune exercent l'une sur l'autre des attractions ; le travail interne est le travail de ces dernières forces.

La distinction en travail interne et travail externe dépend d'ailleurs essentiellement de la définition du système. Ainsi, dans l'exemple précédent, si on prend pour système la Terre seule, le travail produit par la Terre pour résister aux attractions de la Lune est un travail externe.

$$(7) \qquad \mathcal{C} - (W_0 - W_1) < 0$$

2° Le système dégage, pendant le même laps de temps, une certaine quantité de chaleur. Si nous désignons cette quantité de chaleur par la lettre **Q** et si nous convenons de compter comme *positives* les quantités de chaleur *absorbées* par le système et comme *négatives* les quantiés de chaleur *dégagées*, nous avons, dans le cas présent, l'inégalité.

$$(8) \qquad Q < 0$$

2. — **Equivalent mécanique de la chaleur.** — Il semble simple et naturel de faire l'*hypothèse* suivante :

Les deux quantités $(\mathcal{C} + W_1 - W_0)$ et **Q**, *dont le signe est toujours le même, sont dans un rapport constant* ; en d'autres termes, *il existe une constante positive* **E** *telle que l'on ait*

$$(9) \qquad \frac{\mathcal{C} + W_1 - W_0}{Q} = E$$

Ce nombre **E** est ce que l'on nomme *l'équivalent mécanique de la chaleur.*

L'exactitude de la proposition précédente est subordonnée aux conditions que voici : les corps qui forment le système sont mobiles, mais la grandeur, la forme, la température, les propriétés physiques et chimiques de chacun demeurent invariables ; $\mathcal{C}$ représente le travail total produit par le système, aussi bien le travail externe que le travail interne. Si nous désignons le travail externe par $\mathcal{C}_e$ et le travail interne par $\mathcal{C}_i$, nous avons

$$\mathcal{C} = \mathcal{C}_i + \mathcal{C}_e \tag{10}$$

et aussi

$$\frac{\mathcal{C}_i + \mathcal{C}_e + \mathbf{W}_1 - \mathbf{W}_0}{\mathbf{Q}} = \mathbf{E} \tag{11}$$

La portée du principe précédent se trouve singulièrement restreinte par l'obligation de ne considérer que des assemblages de corps dont la forme, la grandeur, la température, les propriétés physiques et chimiques ne peuvent varier. Aussi trouve-t-on grand avantage à remplacer ce principe par un autre *qui lui est analogue, mais qui ne lui est pas identique.*

Pour énoncer ce nouveau principe, nous ferons usage d'une notion très importante en Thermodynamique, celle de *Cycle fermé.*

3. — **Cycle fermé.** — *Un système est dit* **parcourir un cycle fermé** *lorsque, à la fin d'une série de transformations, les corps qui composent ce système reprennent la grandeur, la forme, la disposition, la température, les propriétés physiques et chimiques (mais non les vitesses) qu'ils possédaient au début de la modification.*

Prenons un exemple parmi ceux que l'on a souvent à considérer dans l'étude des moteurs à gaz, par exemple.

Un mélange homogène gazeux est formé d'oxyde de carbone et d'oxygène ; dans l'état initial, le mélange contient une masse $\mathbf{M}_1$ d'oxyde de carbone et une masse $\mathbf{M}_2$ d'oxygène ; il occupe un volume **V** sous la pression **P** et à la température **T**. Ce système n'est dit *avoir parcouru*, à partir de cet état initial, *un cycle fermé* que si, après une série de transformations, le

mélange gazeux, uniquement formé d'oxyde de carbone et d'oxygène, occupe le volume **V** sous la pression **P** à la température **T** et contient une masse M_1 d'oxyde de carbone et une masse M_2 d'oxygène.

Dans le plan de deux axes rectangulaires **OP** et **OV**, représentons les volumes de cette masse gazeuse et les pressions qu'elle supporte pendant la série de ces transformations. La masse gazeuse ayant dans l'état initial et l'état final le même volume **V** et la même pression **P**, le point figuratif de coordonnées **(P,V)**, qui représente dans le plan **(OP, OV)** l'état de cette masse gazeuse, décrit dans ce plan une courbe fermée. Il en est ainsi toutes les fois qu'un système partant d'un certain état initial y revient, c'est-à-dire toutes les fois que l'ensemble de ses transformations constitue un cycle fermé. On peut donc énoncer la proposition suivante :

Tout cycle fermé parcouru par un système est représenté dans le plan des **(P,V)** *par une courbe fermée.*

La réciproque de ce théorème n'est pas vraie en général.

A toute courbe fermée tracée dans le plan des **(P,V)** *ne correspond pas toujours un cycle fermé.*

Prenons un mélange d'hydrogène et de chlore dans la proportion de 1 gramme d'hydrogène pour 35,5 de chlore : dans un état initial, ce mélange occupe un volume **V** à la température **T** sous la pression **P**. La masse du système restant constante, faisons lui subir une série de transformations parmi lesquelles se trouve la combinaison totale avec formation de gaz acide

chlorhydrique ; ce dernier corps étant formé sans condensation, il est possible de lui faire occuper le volume **V** à la température **T** sous la pression **P**. Dans ces conditions, le point figuratif **(P,V)** décrit dans le plan **POV** une courbe fermée, puisque le système revient à son volume et à sa pression initials. Mais ce système n'a pas décrit un cycle fermé ; dans l'état final, le système est formé par de l'acide chlorhydrique ; dans l'état initial, il était composé d'un mélange d'hydrogène et de chlore sans trace d'acide chlorhydrique.

Il y a cependant des cas où, à une courbe fermée tracée dans le plan des **(P.V)**, correspond un cycle fermé.

Prenons une masse M_1 d'air occupant dans un état initial le volume **V**, sous la pression **P** à la température **T** ; si, après un certain nombre de modifications pendant lesquelles la masse M_1 reste constante, on ramène cette masse à occuper le volume **V** à la température **T**, elle supporte une pression **P**. Le système revient à son état initial et parcourt un cycle fermé ; en même temps, le point figuratif **(P,V)** décrit dans le plan **POV** une courbe fermée.

Or, dans ce cas, la connaissance du volume **V** et de la pression **P** de la masse M_1 d'air suffit à déterminer sa température **T** et toutes ses propriétés physiques et chimiques, par suite à déterminer complètement son état ; le point **(P,V)** n'est pas seulement le point figuratif du volume du système et de la pression qu'il supporte ; *il est le point figuratif de l'état du système*. C'est ce qu'on exprime habituellement en disant :

L'état du système ou simplement *le système est défini par deux variables.*

Mais il n'en est presque jamais ainsi ; la connaissance des deux variables **P** et **V** suffit très rarement à déterminer complètement l'état d'un système.

Ainsi, prenons un mélange homogène d'oxyde de carbone, d'oxygène et d'acide carbonique de masse **M** ; pour connaître à chaque instant l'état de ce système, il ne suffit pas d'avoir son volume **V** et la pression **P** qu'il supporte ; il faut encore connaître sa composition. par exemple le rapport **x** qui existe entre la masse d'acide carbonique que le système renferme et la masse d'acide carbonique qu'il renfermerait si la combinaison de l'oxyde de carbone avec l'oxygène était aussi complète que le permet la constitution du système primitif. L'état figuratif de l'état du système est non plus un point du plan **POV** de coordonnées **(P,V)**, mais un point de l'espace de coordonnées **(P,V, x)**.

Lorsque le système subit une série de modifications, le point figuratif de son état décrit en général non plus une courbe plane, mais une courbe gauche ; la projection de ce point sur le plan **POV** décrit la projection de cette courbe sur ce plan. Or, cette dernière peut avoir une boucle alors que la courbe gauche de l'espace n'est pas fermée : le système ne décrit pas un cycle fermé. On voit donc bien que l'existence d'une courbe fermée dans le plan **POV** ne permet pas toujours de conclure que le système étudié parcourt un cycle fermé.

4. — Principe de l'équivalence entre la chaleur

et le travail pour un cycle fermé. — Remarquons, comme nous l'avons déjà montré plus haut, que le fait, pour un système, de parcourir un cycle fermé n'entraîne pas que les diverses parties de ce système ont les mêmes vitesses au début et à la fin du cycle ; la force vive d'un tel système peut ne pas reprendre sa valeur initiale au moment où le système achève de décrire ce cycle.

Considérons donc un système décrivant un cycle fermé ; soient :

$\mathbf{Q}$, *la quantité de chaleur qu'il absorbe,*

$\mathbf{W_1 - W_0}$, *la variation de sa force vive,*

$\mathcal{C}_e$, *le travail* **externe** *produit.*

Le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail consiste dans la proposition suivante qui est une hypothèse ou un postulat vérifié par l'ensemble de ses conséquences expérimentales :

La somme $(\mathcal{C}_e + \mathbf{W_1} - \mathbf{W_0})$ *du travail externe produit par le système et de la variation de sa force vive est proportionnelle à la quantité de chaleur absorbée* $\mathbf{Q}$, *le coefficient de proportionnalité* $\mathbf{E}$ *étant une quantité positive indépendante de la nature du système et des modifications qu'il a subies.* (1)

---

1. Ce serait sortir du plan de cet ouvrage que de retracer ici l'histoire de la découverte de ce principe ; entrevu par Rumfort, Davy, Sadi-Carnot, Séguin ; affirmé pour la première fois par Robert Mayer, il fut mis hors de doute par les déterminations expérimentales de Joule. C'est dans un immortel mémoire lu en février 1850, à l'Académie de Berlin, que Clausius donna à ce principe la forme sous laquelle nous l'énonçons aujourd'hui.

R. Clausius. Mémoire sur la force motrice de la chaleur et sur les lois qui s'en déduisent pour la théorie même de la chaleur, (Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur ; trad. Folie ; t. I, mémoire I).

Cette constante **E** n'est autre que *l'équivalent mécanique de la chaleur.*

$$(12) \qquad \mathfrak{T}_e + W_1 - W_0 = EQ$$

Nous n'insisterons pas ici sur les divers dispositifs expérimentaux qui, réalisant les conditions dans lesquelles l'égalité précédente est applicable, permettent de mesurer expérimentalement les trois quantités $\mathfrak{T}_e$, $W_1 - W_0$, **Q** et conduisent ainsi à la détermination de **E** (1).

Nous allons seulement indiquer quelles sont les valeurs que prend **E** lorsqu'on emploie diverses unités pour mesurer le travail externe $\mathfrak{T}_e$ et la quantité de chaleur **Q**.

5. — **Unités de quantité de chaleur.** — On sait que l'on mesure ordinairement les quantités de chaleur au moyen de deux unités : la *Petite Calorie* et la *Grande Calorie.*

La **Petite Calorie** *est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0° à 1° cent. la masse d'eau distillée dont le poids à Paris est égal au poids de 1 gramme.*

Ce poids de **1** gramme à Paris est représenté par le nombre **1** dans le système métrique ; la masse d'eau distillée dont le poids à Paris est de **1** gramme-poids est mesurée par le nombre $\frac{1}{9{,}81}$ et le volume de cette masse d'eau distillée est, à la température de **4°** cent., de **1** cent. cube.

1. Ces dispositifs expérimentaux sont décrits avec soin dans le Traité de Thermodynamique de M. Lippmann, dans ceux de M. Pellat et de M. Blondlot ; nous prions le lecteur de se reporter à ces ouvrages devenus classiques.

Dans le système **C. G. S,** le poids de **1** gramme à Paris est représenté par le nombre **981** et la masse considérée d'eau distillée est mesurée par le nombre **1** ; quant au volume de cette masse, il est à **4°** cent. de **$1^{cmc},000082$**.

La *Grande Calorie* est une unité **1000** fois plus grande que la petite calorie.

Exercice. — Soit à résoudre la question suivante :

Dans le système (mètre, kilogramme-poids, seconde, grande calorie). l'équivalent mécanique de la chaleur est représenté par le nombre **424** ; par quel nombre sera-t-il exprimé dans le système (centimètre, dyne, seconde, petite calorie) ?

Soient, dans le premier système d'unités, $\mathfrak{T}_1$, Q_1, E_1, les nombres qui mesurent un travail, une quantité de chaleur, l'équivalent mécanique de la chaleur ; soient, d'autre part, $\mathfrak{T}_2$, Q_2, E_2 ce que deviennent les nombres précédents dans le deuxième système d'unités.

L'équation (12) donne en supposant.

$$W_1 - W_0 = 0$$

$$(13) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{T}_1 = E_1 Q_1 \\ \mathfrak{T}_2 = E_2 Q_2 \end{array} \right.$$

La petite calorie étant une unité 10^3 fois plus petite que la grande calorie, les nombres Q_2 et Q_1 qui mesurent une même quantité de chaleur au moyen de ces deux unités sont tels que l'on a

$$Q_2 = 10^3 \times Q_1$$

Dans le premier système l'unité de travail est le kilogrammètre et dans le second l'unité de travail est l'erg. Reportons-nous au tableau I qui donne les rapports qui existent entre ces deux unités. Nous y voyons que le kilogrammètre est une unité 10^8 fois plus grande que l'erg. Nous avons donc entre les nombres $\mathfrak{T}_1$ et $\mathfrak{T}_2$ la relation

$$\mathfrak{T}_2 = 10^8 \times \mathfrak{T}_1$$

En portant ces valeurs dans la deuxième des équations (13), nous trouvons

$$10^8 \times \mathfrak{C}_1 = E_2 \times 10^3 \times Q_1$$

ou, en tenant compte de la première équation (13),

$$10^8 \times E_1 = E_2 \times 10^3$$

Mais on a $E_1 = 424$, donc

$$E_2 = 424 \times 10^5 \ (^1)$$

Telle est la valeur cherchée de l'équivalent mécanique de la chaleur.

C'est en raisonnant de cette manière que nous avons calculé les nombres contenus dans le tableau suivant des valeurs de l'équivalent mécanique de la chaleur dans divers systèmes usités. Ce tableau est précédé de l'indication des rapports qui existent entre les unités métriques et les unités britanniques de quantité de chaleur.

TABLEAU II

A. — UNITÉS MÉTRIQUES ET BRITANNIQUES DE QUANTITÉS DE CHALEUR

UNITÉS	PETITE CALORIE	GRANDE CALORIE	POUND DEGRÉ FAHRENHEIT
Petite Calorie.....	1	10^{-3}	4×10^{-3}
Grande Calorie.....	10^3	1	4
Pound degré Fahrenheit	250	250×10^{-3}	1

NOTA.— Thermomètre Fahrenheit : le 32° correspond au 0° du centigrade et le 212° à 100° centigrades ; en retranchant 32 d'un nombre de degrés Fahrenheit, le nombre restant sera au nombre correspondant de degrés centigrades dans le rapport de 9 à 5.

1. Dans un grand nombre d'ouvrages on prend pour E_2 la valeur 417×10^5 parce qu'on prend pour E_1 la valeur **425** et pour rapport entre le kilogrammètre et l'erg $9{,}81 \times 10^7$ au lieu de 10^8.

B. — VALEURS DE L'EQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR DANS DIVERS SYSTÈMES D'UNITÉS

UNITÉS			VALEURS DE L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR
Erg.....	petite	Calorie.	424×10^{5}
—..... ..	grande	—	424×10^{8}
Kilogrammètre.	grande	—	424
—	petite	—	424×10^{-3}
Cheval-heure ..	grande	—	157×10^{-5}
—	petite	—	157×10^{-8}
Joule.....	grande	—	416×10
—	petite	—	416×10^{-2}
Watt-heure....	grande	—	$114{,}5 \times 10^{-2}$
—	petite	—	$114{,}5 \times 10^{-5}$
Hectowatt-h^{re}..	grande	—	$114{,}5 \times 10^{-4}$
—	petite	—	$114{,}5 \times 10^{-7}$
Kilowatt-heure.	grande	—	$114{,}5 \times 10^{-5}$
—	petite	—	$114{,}5 \times 10^{-8}$
Foot-Pound. —	Pound	degré Fahrenheit.	766,4

6. — **Extension du principe de l'équivalence entre la chaleur et le travail à une modification non fermée.** — Le principe de l'équivalence entre la chaleur et le travail, énoncé comme nous l'avons fait dans ce qui précède, exige que la modification à laquelle on veut l'appliquer soit un cycle fermé. Cette restriction est parfois gênante ; nous allons transformer l'énoncé de telle manière qu'elle disparaisse.

Pour abréger les écritures, désignons par $\mathcal{E}$ la quantité

$$(14) \qquad Q - \frac{\mathcal{C}_e + W_1 - W_0}{E} = \mathcal{E}$$

Le principe de l'équivalence peut alors s'énoncer en disant :

Si un système parcourt un cycle fermé, la quantité $\mathcal{E}$ *calculée pour ce cycle tout entier est égale à* **0**.

Cela posé, imaginons qu'un système passe d'un état initial quelconque **0** à un état final **1** par une suite déterminée de modifications : la quantité $\mathcal{E}$, calculée pour cette première transfcrmation, a une valeur **e**. Supposons que le système revienne de l'état **1** à l'état **0** ; la quantité $\mathcal{E}$ calculée pour cette seconde transformation a une valeur η. Pour la transformation totale, la quantité $\mathcal{E}$ a la valeur $\mathbf{e} + \eta$; mais, comme la transformation totale est un cycle fermé, on a

$$(15) \qquad \mathbf{e} + \eta = \mathbf{0}$$

Imaginons maintenant que le système passe du même état inital **0** au même état final **1**, mais par une série de modifications autre que dans le cas précédent ; pour cette nouvelle transformation, la quantité $\mathcal{E}$ aura une valeur **e'**. Supposons que le système revienne ensuite de l'état **1** à l'état **0** par la même transformation que dans le cas précédent, transformation pour laquelle $\mathcal{E}$ a la valeur η, on a l'égalité

$$(16) \qquad \mathbf{e'} + \eta = \mathbf{0}$$

Mais les deux égalités (15) et (16) entraînent l'égalité

$$(17) \qquad \mathbf{e} = \mathbf{e'}$$

qui peut s'énoncer de la manière suivante :

De quelque manière qu'un système passe d'un état initial donné à un état final donné, la quantité $\mathcal{E}$ *garde la même valeur.*

Cette proposition nous conduit à énoncer de la manière suivante *le principe de l'équivalence entre la chaleur et le travail.*

La quantité

$$\mathcal{E} = Q - \frac{\mathcal{T}_e + W_1 - W_0}{E}$$

a une valeur qui dépend de l'état initial et de l'état final d'un système, mais point de la nature des modifications subies par ce système pour passer de cet état initial à cet état final.

7. — **Energie interne.** — Ceci posé, faisons choix, une fois pour toutes, d'un certain état de ce système que nous nommerons l'état α.

Supposons que le système passe de l'état α à un autre état **x** ; la quantité $\mathcal{E}$ est entièrement déterminée par la connaissance de ces deux états ; pour changer la valeur de $\mathcal{E}$, il faudrait changer au moins l'un des deux états ; puisque nous supposons l'état α choisi d'une manière irrévocable, nous pouvons dire que la valeur de $\mathcal{E}$ ne dépend plus que du choix de l'état **x** ; nous la désignerons par U_x.

Pour calculer alors la valeur de la quantité $\mathcal{E}$ lorsque le système passe d'un état initial **0** à un état final **1**, nous raisonnerons de la manière suivante.

Faisons passer le système de l'état α à l'état **0**, puis de l'état **0** à l'état **1**. Dans la première partie de la mo-

dification, $\mathcal{E}$ a, par définition, pour valeur U_0 ; dans la la seconde partie, $\mathcal{E}$ a la valeur que nous voulons calculer. Mais le système est passé de l'état α à l'état **1** ; donc, par définition, dans cette modification totale $\mathcal{E}$ a la valeur U_1

Nous avons donc l'égalité

$$U_1 = U_0 + \mathcal{E}$$

ou

$$\mathcal{E} = U_1 - U_0 \qquad (18)$$

Nous pouvons donc donner au principe de l'équivalence entre le travail et la chaleur, la forme suivante :

A chaque état **x** *d'un système correspond une valeur bien déterminée d'une certaine grandeur* U_x ; *lorsque le système change de forme ou de densité, lorsqu'il s'échauffe ou se refroidit, lorsqu'il passe de l'un des états solide, liquide, gazeux à l'autre, lorsqu'il est le siège d'une réaction chimique, lorsqu'il s'électrise ou s'aimante, cette grandeur change de valeur ; en revanche, elle demeure la même, que le système soit en repos ou en mouvement, que la vitesse de chacune des parties qui le composent soit grande ou petite ; enfin, cette grandeur est telle que l'on a, pour toute modification qui fait passer le système de l'état initial* **0** *à l'état final* **1**, *l'égalité*

$$\mathcal{E} = U_1 - U_0.$$

ou, en remplaçant $\mathcal{E}$ par sa valeur,

$$EQ - \mathcal{C}_0 = W_1 - W_0 + E(U_1 - U_0) \qquad (17)$$

Telle est la forme donnée en 1850 par Clausius au principe de l'équivalence entre le travail et la chaleur.

Clausius a donné à la grandeur U_x le nom d'**Energie Interne** du système pris en l'état **x**.

Les égalités précédentes nous montrent que U_x est une grandeur de même espèce que **Q**, partant une grandeur qui se mesure en unités de chaleur. Aussi, quelques auteurs Zeuner, (1) par exemple, donnent-ils à cette grandeur le nom de **Chaleur Interne** du système pris en l'état **x** ; ces mêmes auteurs donnent à la différence $E(U_1 - U_0)$ qui est de même espèce que $\mathfrak{T}_e$ le nom de **Travail interne** produit dans une modification quelconque, faisant passer le système de l'état initial **0** à l'état final **1**.

La définition précédente suppose que l'on ait d'abord choisi un état α qui, pour un système déterminé, est toujours le même. Ceci revient à dire que *l'énergie interne d'un système dans un certain état n'est connue qu'à une constante près* ; cette constante dépend de la nature du système que l'on étudie ; elle varie d'une manière tout à fait arbitraire quand le système vient à changer, par exemple, quand il ne garde pas une masse constante.

8. — **Energie Potentielle, Energie Cinétique, Energie Totale.** — Certains auteurs, au lieu de réserver un nom particulier à la grandeur U_x, prèfèrent considérer le produit EU_x, qu'ils nomment **énergie potentielle** du système dans l'état **x** ; l'énergie potentielle est alors une grandeur de même espèce que $\mathfrak{T}_e$ et **W**, partant une grandeur qui se mesure en unités de

1. Zeuner. Technische Thermodynamik. T. I. (Berlin. A. Felix, 1898).

travail ; on peut dire que l'*Energie potentielle est l'équivalent mécanique de l'Energie interne*.

Les mêmes auteurs donnent, en général, à la force vive le nom d'**Energie actuelle** ou d'**Energie cinétique**. Enfin à la somme

$$\mathbf{EU}_x + \mathbf{W}_x$$

ils donnent le nom d'**Energie totale** du système dans l'état **x**.

9. — **Principe de la Conservation de l'Energie.** — L'intérêt de ces dénominations apparaît dans les considérations suivantes.

Imaginons un système isolé dans l'espace, soustrait, par conséquent, à l'action de tout corps extérieur.

Aucun corps extérieur n'exerçant d'action sur ce système, celui-ci produit dans toute modification un travail extérieur nul : $\mathfrak{T}_e = \mathbf{0}$.

Aucun corps extérieur ne peut ni prendre de chaleur à ce système, ni lui en céder ; quelque modification qu'il éprouve, la quantité de chaleur que le système absorbe ne peut être ni positive ni négative ; elle est nulle : $\mathbf{Q} = \mathbf{0}$.

Dès lors, pour un tel système, l'égalité (19) devient

$$\mathbf{EU}_1 + \mathbf{W}_1 = \mathbf{EU}_0 + \mathbf{W}_0 \qquad (20)$$

et s'énonce ainsi :

Quelque modification qu'éprouve un système isolé, cette modification laisse invariable l'énergie totale du système ; ce qui est perdu en énergie potentielle est gagné en énergie actuelle et inversement.

Cette proposition porte le nom de **Principe de la**

Conservation de l'Energie. — Sous cette forme, on voit que ce principe n'est qu'un cas particulier d'une *loi physique*, la loi de l'équivalence entre la chaleur et le travail ; il n'a ni l'origine mystérieuse ni le sens métaphysique qu'a contribué à lui donner l'audacieuse idée émise par W. Thomson d'attribuer à l'univers entier les propriétés d'un système limité, isolé dans l'espace, idée que Clausins a énoncée sous la forme d'une proposition, dont le retentissement a été immense :

L'Energie totale de l'Univers est invariable.

10. — **Manière d'exprimer que les transformations d'un système sont régies par le principe de l'équivalence.** — L'égalité (19) a lieu quels que soient les états **O** et **1** du système. Supposons que ces états soient infiniment voisins ; soient

dQ, la quantité de chaleur absorbée dans une modification infiniment petite conduisant le système de l'état **O** à l'état **1** ;

$\mathbf{d\mathfrak{T}_e}$, le travall extérieur produit pendant cette modification ;

dW, la variation de la force vive ;

dU, la variation de l'énergie interne ;

l'égalité (19) s'écrit pour une modification infiniment petite,

$$\mathbf{EdQ - d\mathfrak{T}_e = dW + EdU} \tag{21}$$

ou encore :

$$\mathbf{EdU = EdQ - d\mathfrak{T}_e - dW} \tag{22}$$

Supposons que le système étudié soit défini par deux variables α et β qui, dans la modification infiniment petite considérée, subissent des variations que nous désignerons par $\mathbf{d}\alpha$ et $\mathbf{d}\beta$. Les propriétés du système nous permettent de calculer $\mathbf{dQ}$, $d\mathfrak{T}_e$ et $\mathbf{dW}$ en fonction de $\mathbf{d}\alpha$ et de $\mathbf{d}\beta$. Le second membre de l'égalité (22) se met alors sous la forme

$$\mathbf{EdU} = \mathbf{f}(\alpha,\beta)\,\mathbf{d}\alpha + \varphi(\alpha,\beta)\,\mathbf{d}\beta \tag{23}$$

Sous cette forme, cette égalité exprime que la somme

$$\mathbf{f}(\alpha,\beta)\,\mathbf{d}\alpha + \varphi(\alpha,\beta)\,\mathbf{d}\beta$$

est la différentielle exacte de la fonction $\mathbf{EU}$ c'est-à-dire d'une fonction des deux variables α et β qui définissent un état quelconque du système.

Or la condition nécessaire et suffisante pour qu'il en soit ainsi est que l'on ait :

$$\frac{\partial \mathbf{f}(\alpha,\beta)}{\partial \beta} = \frac{\partial \varphi(\alpha,\beta)}{\partial \alpha} \tag{24}$$

égalité définissant entre α et β une relation qui résulte de l'application du principe de l'équivalence à la transformation considérée. Nous verrons dans la deuxième partie de ce traité de Thermodynamique l'importance de ce mode de raisonnement.

III

Application du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail à la calorimétrie chimique.

1. — **Quantité de chaleur absorbée par un système qui éprouve une modification ne dépendant pas seulement de l'état initial et de l'état final.** — Faisons passer un système d'un état initial **0** à un état final **1** et supposons-le immobile en l'un comme en l'autre de ces états ; nous avons alors dans l'égalité (17) $W_0 = 0$, $W_1 = 0$. Cette égalité devient

$$(25) \qquad Q - \frac{1}{E}\mathcal{C}_0 = (U_1 - U_0)$$

La différence $(U_1 - U_0)$ a une valeur qui dépend exclusivement de l'état initial et de l'état final du système.

On peut donc énoncer le théorème suivant qui est dû à Clausius (1).

Dans toute modification d'un système et, en particulier, dans toute série d'opérations chimiques, l'excès de la chaleur absorbée sur la chaleur équivalente au travail extérieur produit ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système.

1. **Clausius.** Mémoire sur la force motrice de la chaleur et sur les lois qui s'en déduisent pour la théorie même de la chaleur. (Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur, trad. Folie T. I. Mémoire I. p. 24 et p. 36).

Mais, comme nous l'avons fait remarquer au début du § I de ce chapitre, le travail $\mathfrak{T}_e$ ne peut en général être calculé que si on connait la suite des états intermédiaires que le système traverse pour passer de l'état initial **O** à l'état final **1**. Il en est par suite de même de la quantité de chaleur **Q**. Nous devons donc énoncer la proposition suivante :

La quantité de chaleur absorbée par un système qui éprouve une modification ne dépend pas seulement de l'état initial et de l'état final, mais encore de toutes les particularités de la modification.

2. — **Cas où la quantité de chaleur dégagée par un système ne dépend que de l'état initial et de l'état final.** — Toutefois lorsque le système étudié admet un potentiel externe le travail produit durant une modification ne nécessite plus la connaissance des états intermédiaires par lesquels le système a passé d'un état initial **O** à un état final **1**. Dans ce cas il en est de même de la quantité de chaleur absorbée et on peut énoncer la proposition suivante :

La quantité de chaleur absorbée par un système qui se modifie ne dépend que de l'état initial et de l'état final dans les seuls cas où le système admet un potentiel externe.

Or, supposons que le système, ou bien garde un volume invariable, ou bien soit soumis à une pression normale, uniforme et constante. Nous savons que, dans ces conditions, ce système admet un potentiel externe, qui dans le premier cas est égal à zéro et dans le

second cas égal à **PV**. Nous pouvons donc dire que dans ces deux cas, la quantité de chaleur absorbée dans une modification ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Or, dans toutes les recherches effectuées par les chimistes, ces deux cas se trouvent le plus souvent réalisés.

1° Très souvent, toutes les modifications du système étudié sont accomplies en un calorimètre ouvert, c'est-à-dire sous la pression atmosphérique ; celle-ci étant sensiblement invariable, on se trouve dans le second des deux cas précités.

2° Très souvent aussi, toutes les modifications du système étudié se produisent à l'intérieur d'une même chambre de combustion ou d'une même bombe calorimétrique ; durant ces modifications, le volume occupé par le système ne change pas, en sorte que l'on se trouve dans le premier des deux cas cités plus haut.

On peut donc énoncer la proposition suivante, à laquelle on donne parfois le nom de *Principe de l'état initial et de l'état final.*

Si des réactions chimiques sont effectuées sous volume constant (bombe calorimétrique) ou sous pression constante (calorimètre ouvert), la quantité de chaleur absorbée dans ces réactions dépend uniquement de l'état initial et de l'état final et point des états intermédiaires.

En particulier si les réactions chimiques étudiées ramènent le système à son état initial, les absorptions et les dégagements de chaleur se compensent de telle

sorte que la quantité totale de chaleur absorbée soit égale à zéro (1).

3. — **Importance, en calorimétrie chimique, de la loi précédente.** — Toutes les fois que la loi énoncée au numéro précédent est applicable, elle rend au chimiste de très grands services.

Supposons qu'un système absorbe une quantité de chaleur Q_0 au cours d'une certaine modification M_0^1 qui le conduit de l'état **0** à l'état **1**, une quantité de chaleur Q_1 au cours d'une modification M_1^2 qui le conduit de l'état **1** à l'état **2**, enfin une quantité de chaleur Q_2 au cours d'une modification M_0^2 qui le conduit de l'état **0** à l'état **2**.

Si le théorème énoncé au numéro précédent est applicable aux réactions M_0^1, M_1^2, M_0^2, on a la relation

$$(26) \qquad Q_2 = Q_0 + Q_1$$

Si l'une des réactions, M_0^1 par exemple, ne se prête pas ou se prête mal aux déterminations calorimétriques, mais que les deux autres réactions M_1^2 et M_0^2 puissent être aisément produites au sein du calorimètre, la relation précédente permet de déduire la

1. Lavoisier, Laplace et tous ceux qui se sont occupés de calorimétrie chimique jusque vers 1860 admettent que, dans tous les cas, la quantité de chaleur absorbée par des réactions chimiques ne dépend que de l'état initial du système et de son état final.

Les Allemands attribuent cette proposition à Hess (Thermochemische Untersuchungen. — Poggendorfs Annalen. T. L., p. 385, 1840). M. Duhem dans son Introduction à la mécanique chimique (Gand, Ad. Hoste, 1893) montre à la page 14 par des citations caractéristiques de Lavoisier et Laplace (Mémoires sur la chaleur. Œuvres de Lavoisier) et de Berthollet (Essai de statique chimique. T. I. p. 151) que ces savants ont appliqué plusieurs fois ce principe.

quantité de chaleur Q_0 des quantités de chaleur Q_1 et Q_2 mesurées au calorimètre.

Prenons des exemples.

1er exemple. — *Réactions effectuées sous la pression constante de l'atmosphère.*

Proposons-nous de mesurer la quantité de chaleur Q_2 absorbée lorsqu'une certaine quantité de sel fait fondre à zéro, sous la pression atmosphérique, une certaine quantité de glace. Cette modification M_0^2 fait passer le système de l'état **O**, où le sel et la glace subsistent séparément, à l'état **2** constitué par une dissolution portée également à zéro.

Sous la pression atmosphérique fondons la masse considérée de glace, le sel demeurant isolé ; cette modification M_0^1 fait passer le système de l'état **O** à l'état **1** formé d'eau liquide et de sel séparés l'un de l'autre et portés à zéro : on sait mesurer la quantité de chaleur Q_0 qu'elle absorbe.

Toujours sous la pression atmosphérique, dissolvons le sel dans l'eau ; cette modification M_1^2 fait passer le système de l'état **0** à l'état **2** ; elle peut être produite dans un calorimètre, en sorte que l'on peut mesurer la quantité de chaleur Q_1 qu'elle absorbe.

De la mesure de Q_0 et de celle de Q_1, il est alors facile de déduire la valeur de Q_2.

2e Exemple. — *Réactions effectuées sous volume constant.*

Supposons que **12** grammes de diamant (**C**) se trouvent à zéro en présence de **32** grammes d'oxygène (O^2) ; c'est l'état **0** du système.

Par une combustion incomplète (modification M_0^1), le diamant se combine à **16** grammes d'oxygène, de manière à former le mélange **CO + O**, amené à zéro, qui est l'état **1** ; on veut connaître la quantité de chaleur ($-Q_0$) dégagée par cette réaction. On ne peut le faire directement, car il est impossible de régler la combustion de telle sorte que le produit corresponde exactement à la formule précédente.

Mais on peut, comme l'ont fait MM. Berthelot et Matignon, réaliser au sein d'une bombe calorimétrique les deux opérations suivantes :

1° La combustion complète de l'oxyde de carbone (modification M_1^2) qui fait passer le système de l'état **1**, formé par le mélange de **28** grammes d'oxyde de carbone et de **16** grammes d'oxygène (**CO + O**) à l'état **2** formé par **44** grammes de gaz anhydride carbonique (CO^2) ramenés à zéro. Cette modification dégage une quantité de chaleur

$$-Q_1 = 68.200 \text{ calories-grammes.}$$

2° La combustion complète du diamant (modification M_0^2) qui fait passer le système de l'état **0** à l'état **2**. Cette modification dégage une quantité de chaleur

$$-Q_2 = 94.300 \text{ calories-grammes}$$

On a donc

$$94.300 = Q_0 + 68.200$$

$$-Q_0 = 26.100 \text{ calories-grammes.}$$

4. — **Chaleur de formation sous pression constante et sous volume constant.** — Imagi-

nons qu'un mélange de deux corps **A** et **B** passe à l'état de combinaisson et fournisse **1** gramme du composé **C**. La quantité de chaleur dégagée dans cette combinaison dépend des conditions dans lesquelles elle s'est produite.

Supposons, en premier lieu, que durant la combinaison la température garde une valeur invariable **t** et que la pression garde aussi une valeur invariable **P** ; **L** est la quantité de chaleur absorbée pendant cette combinaison. La quantité (— **L**) *est, à la température* **t**, *la chaleur de formation, sous la pression constante* **P**, *du composé* **C**.

Supposons, en second lieu, que, durant la combinaison, on maintienne invariables la température **t** et le volume **V** que le système occupe ; soit λ la quantité de chaleur absorbée dans l'acte de la combinaison ; la quantité $(-\lambda)$ *se nomme la chaleur de formation du composé* **C**, *à la température* **t** *et sous le volume constant* **V**.

Souvent, au lieu de considérer dans les définitions précédentes **1** gramme du composé **C**, on considère π grammes, π *étant le poids moléculaire* du composé **C**. Les grandeurs (— **L**) et $(-\lambda)$ sont alors remplacées par les grandeurs $(-\pi \mathbf{L})$ et $(-\pi\lambda)$ qui sont les *chaleurs moléculaires de formation du composé* **C**. Ce sont, en général, les valeurs $(-\pi \mathbf{L})$ et de $(-\pi\lambda)$ que l'on trouve dans les tables Thermochimiques.

5 — **Cas où les deux chaleurs de formation sont égales entre elles.** — Si la combinaison,

accomplie à température constante et sous pression constante, ne fait pas varier le volume du système, cas auquel on dit que la *combinaison a lieu sans condensation ni dilatation,* il résulte de la définition même que *les deux chaleurs de formation sont égales entre elles.*

Ainsi, à une température donnée, les chaleurs de formation du gaz acide Chlorhydrique sont égales entre elles.

6. — **Relation générale entre les deux chaleurs de formation.** — Supposons que 1 gramme du mélange $A + B$, porté à la température t et soumis à la pression P, occupe le volume V_0; que, dans les mêmes conditions, 1 gramme du composé C occupe le volume V_1; soient, dans ces conditions, U_0 l'énergie interne que possède 1 gramme du mélange $A + B$ et U_1 l'énergie interne que possède 1 gramme du composé C. Le travail $\mathcal{E}_e$ produit dans la modification qui fait passer, à la température t et sous la pression P, le système de l'état $A + B$ à l'état C, a pour expression, d'après une formule donnée plus haut,

$$\mathcal{E}_e = P(V_1 - V_0)$$

Le principe de l'équivalence appliqué à cette modification donne

$$EL - P(V_1 - V_0) = E(U_1 - U_0).$$

D'autre part, désignons par u_1 l'énergie interne que possède 1 gramme du composé C à la température t sous le volume V_0. Si on fait passer le mélange $(A+B)$ à l'état de composé C, à la température t et sous le

volume V_0, l'application à cette modification du principe de l'équivalence donne

$$\lambda = u_1 - U_0$$

et, par suite,

$$(27) \quad L - \lambda = \frac{P}{E}(V_1 - V_0) + U_1 - u_1$$

On voit, par cette formule, que la différence entre la chaleur de formation sous pression constante et la chaleur de formation sous volume constant dépend de la diminution que subit l'énergie interne de 1 gramme du composé lorsque, sans faire varier la température **t**, on fait passer le volume occupé de la valeur V_0 à la valeur V_1.

Nous verrons, en étudiant dans la seconde partie de cet ouvrage les propriétés des gaz, ce que devient cette formule lorsque le composé formé **C** est un gaz parfait.

7. — **Influence de la température sur les chaleurs de formation.** — En définissant les chaleurs de formation sous pression constante et sous volume constant d'un composé donné, nous avons précisé la température à laquelle la réaction est censée accomplie. Cherchons quelles sont les lois suivant lesquelles ces chaleurs de formation varient avec la température.

Raisonnons, par exemple, sur la chaleur de formation sous pression constante.

Prenons 1 gramme du mélange **A** + **B** sous la pression constante **P** à la température **t** et, sans variation

de température ni de pression, faisons-le passer à l'état de combinaison **C** ; le système absorbe une quantité de chaleur **L**. Portons ensuite le composé **C**, sous la pression constante **P**, de la température **t** à la température **t'** ; il absorbe une quantité de chaleur $c_p (t' - t)$, c_p étant la chaleur spécifique moyenne du composé **C**, entre les températures **t** et **t'**, sous la pression constante **P**.

La quantité totale de chaleur absorbée dans la modification considérée a pour valeur

$$L + c_p (t' - t)$$

Prenons maintenant 1 gramme du mélange **A + B** et, sous la pression constante **P**, sans qu'il éprouve aucune combinaison, portons-le de la température **t** à la température **t'** ; il absorbe une quantité de chaleur $c'_p (t' - t)$, c'_p est la chaleur spécifique du mélange sous la pression constante **P** : puis, à la température **t'** sous la pression **P**, faisons passer le mélange à l'état de combinaison ; il absorbe une quantité de chaleur **L'**. La quantité totale de chaleur absorbée dans cette seconde modification est

$$L' + c'_p (t' - t)$$

Les deux modifications font passer le système du même état initial au même état final ; elles sont accomplies sous la pression constante **P** ; elles absorbent la même quantité de chaleur. On a donc l'égalité

$$L + c_p (t' - t) = L' + c'_p (t' - t)$$

ou bien

$$L' - L = (c_p - c'_p) (t' - t) \qquad (28)$$

Un raisonnement semblable conduit pour les chaleurs de formation sous volume constant à la relation

$$(29) \qquad \lambda' - \lambda = (c_v - c'_v)(t' - t)$$

$(-\lambda)$ et $(-\lambda')$ étant les chaleurs de formation sous volume constant aux températures t et t' ; c_v et c'_v étant les chaleurs spécifiques moyennes sous volume constant entre les températures t et t' du composé C et du mélange $A + B$.

Nous verrons, en étudiant dans la seconde partie de cet ouvrage les propriétés des gaz, ce que deviennent ces formules lorsque le mélange $A + B$ et le composé C sont des gaz parfaits.

CHAPITRE II

Le Principe de Carnot-Clausius

I

La Modification Réversible (1).

1. — **Définition et premier exemple d'une modification réversible.** — Considérons un système dans un état d'équilibre **1** ; placé dans cet état, le système non seulement est en repos, mais encore il ne se transforme pas. Désignons par état **2** un deuxième état d'équilibre du système considéré.

1° Le système étant en équilibre dans l'état **1**, modifions les forces qui agissent sur lui. Le système ne va plus rester en équilibre, il va se transformer. Supposons que, sous l'influence des nouvelles forces, le système subisse une modification le conduisant de l'état **1** à l'état **2**. Pour aller de cet état initial à cet état final, le

1. M. Duhem est le premier qui ait défini avec précision la modification réversible et qui ait montré quels sont ses caractères. Il l'a fait, avec exemples à l'appui, dans les publications suivantes :

P. Duhem. Introduction à la mécanique chimique. (Gand. Ad. Hoste-1893 et Paris-Carré).

P. Duhem. Traité de Mécanique Chimique fondée sur la Thermodynamique. T. I. (Paris-Hermann-1897).

P. Duhem. Thermodynamique et Chimie (Paris-Hermann-1902).

P. Duhem. Les fondements de la Thermodynamique. (Revue générale des Sciences. 14e année. 30 mars 1903).

système passe par une série d'états que nous désignons par les lettres A_1, B_1, C_1....., L_1 (*fig.* 2) ; au moment où le système se trouve en un de ces états, il n'y demeure point, mais passe immédiatement à l'état suivant ; aucun de ces états n'est donc un état d'équilibre.

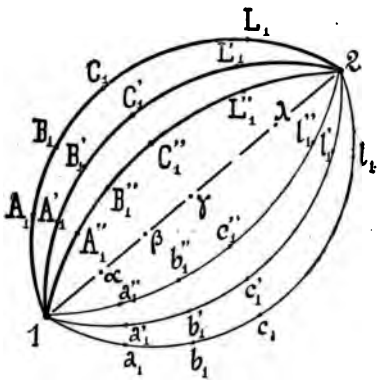


FIG. 2

Prenons un exemple. Aux deux extrémités d'un fil passant sur une poulie suspendons deux poids π_1 et π_2 et admettons que le frottement de cette poulie sur son axe soit négligeable (*fig.* 3).

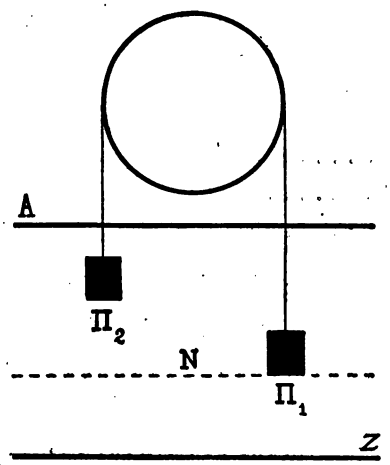


FIG. 3

Le système qui subit des modifications est ici constitué par le poids π_1. Ce poids π_1 étant placé sans force vive au niveau **A** est en équilibre ; il en est de même quand ce poids est placé sans force vive au niveau **Z** ; il suffit pour cela que dans ces conditions le poids π_2 soit égal au poids π_1.

Le poids π_1 étant en équilibre au niveau **A** peut être amené du niveau **A** au niveau **Z** en prenant pour π_2 un poids inférieur à π_1.

Du niveau **A** au niveau **Z**, le poids π_1 passe par la série des niveaux intermédiaires ; il passe en chacun d'eux avec une vitesse qui n'est pas nulle ; en aucun de ces niveaux le poids π_1 n'est en équilibre.

2° Le système étant en équilibre dans l'état **2**, sup-

posons que nous puissions le faire sortir de cet équilibre pour le ramener à l'état **1**. Cette opération n'est possible que si le système est soumis à des forces différentes de celles qui l'ont amené de l'état **1** à l'état **2** ; sous l'action de ces nouvelles forces, le système passe par une série d'états l_1, ..., c_1, b_1, a_1 (*fig.* 2) constituant une modification distincte de la modification $A_1, B_1, C_1, \ldots\ldots, L_1$.

Par exemple, le poids π_1 étant en équilibre au niveau **2** (*fig.* 3), il faut pour le ramener du niveau **Z** au niveau **A** prendre pour π_2 non plus un poids inférieur à π_1 mais un poids supérieur.

Le poids π_1 repasse bien par la série des niveaux intermédiaires compris entre le niveau **Z** et le niveau **A**, mais il n'y repasse pas sous l'action des mêmes forces que dans le premier cas.

3° Nous avons étudié la modification réelle A_1, B_1, C_1 ....., L_1 qui a fait passer le système de l'état **1** à l'état 2 ; mais nous pouvons étudier d'autres modifications réelles du même système.

$$A'_1,\ B'_1,\ C'_1,\ \ldots\ldots,\ L'_1$$
$$A''_1,\ B''_1,\ C''_1,\ \ldots\ldots,\ L'_1$$

le conduisant de l'état **1** à l'état **2**. Nous pouvons nous arranger de telle sorte que chacun des états de la première modification corresponde à chacun des états de la seconde ; qu'en deux états correspondants, C_1 et C'_1 par exemple, les propriétés du système, les forces qui le sollicitent, les vitesses qui animent ses divers points, diffèrent aussi peu que nous voudrons ; nous avons ainsi un *groupe de modifications se transformant l'une dans l'autre d'une manière continue.*

Par exemple, le poids π_1 peut, dans une première expérience, tomber du niveau **A** au niveau **Z** sous l'action d'un contrepoids

π_2 ; dans une deuxième expérience, il peut tomber du niveau **A** au niveau **Z** sous l'action d'un contrepoids π'_2 différent de π_2.

Dans cette seconde expérience, le poids π_1 passe au niveau **N** avec une vitesse différente de la précédente ; mais nous pouvons toujours prendre le poids π'_2 assez peu différent de π_2 pour que la vitesse du poids π_1, au moment où il passe en **N**, soit altérée aussi peu que nous voudrons d'une expérience à l'autre.

4° De même que nous avons constitué une série de modifications variables d'une manière continue faisant passer le système de l'état **1** à l'état **2**, nous pouvons étudier une série de modifications

$$\begin{aligned} &l_1, \ldots\ldots\ldots, c_1, b_1, a_1 \\ &l'_1, \ldots\ldots\ldots, c'_1, b'_1, a'_1 \\ &l''_1, \ldots\ldots\ldots, c''_1, b''_1, a''_1 \end{aligned}$$

variables d'une manière continue ramenant le système de l'état **2** à l'état **1**.

5° Considérons l'ensemble des modifications variables d'une manière continue

$$\begin{aligned} &A_1\ B_1,\ C_1,\ \ldots\ldots\ldots, L_1 \\ &A'_1, B'_1, C'_1, \ldots\ldots\ldots, L'_1 \\ &A''_1, B''_1, C''_1, \ldots\ldots\ldots, L''_1 \end{aligned}$$

conduisant le système de l'état **1** à l'état **2** et prenons dans ces modifications les états qui se correspondent.

Imaginons que l'on puisse faire varier les forces qui agissent sur le système, les vitesses de ses divers points, ses propriétés physiques et chimiques, de telle sorte que les états correspondants

$$A_1, A'_1, A''_1, \ldots\ldots\ldots$$

aient pour limite un *état d'équilibre* α *du système ;* que les états correspondants

$$B_1, B'_1, B''_1, \ldots\ldots$$

aient pour limite *un état d'équilibre* β ; ..... que les états correspondants

$$L_1, L'_1, L''_1, \ldots\ldots$$

aient pour limites *un état d'équilibre* λ,

Soit

$$\alpha, \beta, \gamma, \ldots\ldots\ldots \lambda$$

cette suite d'états d'équilibres.

Nous aurons constitué *un groupe de modifications réelles* se transformant l'une en l'autre d'une manière continue *en une suite continue d'états d'équilibre qui, elle, n'est pas une modification.*

Supposons, par exemple, que le contrepoids π_2 qui fait tomber le poids π_1 du niveau **A** au niveau **Z** tende à être égal à π_1 ; la vitesse du poids π_1, au moment où il passe au niveau **N** tendra vers zéro , la force qui le sollicite tendra vers zéro ; l'état du poids π_1 au moment où il passe en **N** tendra vers un état limite où il serait maintenu en équilibre au niveau **N** par un contrepoids égal. Les chutes réelles, mais de moins en moins rapides, que nous étudions auront pour forme limite une suite de positions d'équilibre du poids π_1 sous l'action d'un contrepoids égal, positions se succédant avec continuité de **A** à **Z**. *Cette suite de positions d'équilibre ne constitue plus une chute ; le poids π_1 ne peut plus passer réellement d'un de ces états à l'autre ; seul l'esprit peut le concevoir en ces différents états.*

6° Supposons qu'en considérant l'ensemble des modifications variables d'une manière continue

$$l_1, \ldots\ldots\ldots, c_1, b_1, a_1$$
$$l'_1, \ldots\ldots\ldots, c'_1, b'_1, a'_1$$
$$l''_1, \ldots\ldots\ldots, c''_1, b''_1, a''_1$$

conduisant le système de l'état **2** à l'état **1**, nous puis-

sions ranger entre l'état **2** et l'état **1** une suite d'états d'équilibre

$$\lambda', \ldots \ldots, \gamma', \beta', \alpha'$$

tels que l'un des états de cette suite, γ' par exemple, soit la limite d'états correspondants

$$\mathbf{C}_1, \mathbf{C}'_1, \mathbf{C}''_1, \ldots\ldots$$

limite obtenue en faisant varier d'une manière convenable les propriétés physiques et chimiques du système.

Nous pouvons faire remonter le poids π_1 de **Z** en **A** sous l'action d'un contrepoids π_2 supérieur à π_1 ; en modifiant d'une manière continue la grandeur du contrepoids π_2, nous transformerons d'une manière continue cette ascension ; si nous faisons tendre vers π_1 le contrepoids π_2, l'ascension du poids π_1 aura pour forme limite une suite continue de positions d'équilibre s'échelonnant du niveau **Z** au niveau **A**.

Si la suite des états d'équilibre

$$\lambda', \ldots\ldots \gamma', \beta', \alpha'$$

n'est que la suite

$$\alpha, \beta, \gamma, \ldots\ldots, \lambda$$

considérée en sens inverse, c'est-à-dire si l'état α' est identique à l'état α, l'état β' identique à l'état β,...., l'état λ' identique à l'état λ.

On dit que la suite des états d'équilibre

$$\mathbf{1}, \alpha, \beta, \gamma, \ldots\ldots, \lambda, \mathbf{2}$$

est une modification réversible existant entre les états **1** *et* **2**.

Une modification réversible n'est donc pas une modification ; c'est une suite continue d'états d'équilibre, limite commune de deux groupes de modifications réalisables de sens inverse.

Dire que, d'un état d'équilibre **1** d'un système à un

autre état d'équilibre **2**, on peut passer par une modification réversible, cela veut dire que, entre les états **1** et **2**, on peut, par une opération purement intellectuelle, ranger une suite continue d'états d'équilibre du système, cette suite continue étant la limite commune de deux groupes de modifications réalisables de sens inverse. Dire qu'une modification réversible peut être parcourue dans deux sens inverses, c'est dire que l'esprit peut considérer ces états d'équilibre dans un certain ordre ou dans l'ordre inverse. Faire parcourir à un système une modification réversible est donc une opération de l'esprit et rien de plus.

La définition précédente de la modification réversible conduit évidemment à la conséquence suivante qui n'en est que la traduction.

Considérons un système dans l'un des états γ appartenant à la modification réversible

$$\mathbf{1}, \alpha, \beta, \gamma, \ldots, \lambda, \mathbf{2}.$$

Si nous modifions *infiniment peu* les actions qui maintiennent le système en équilibre dans cet état, le système se transforme dans un certain sens, par exemple dans le sens des modifications faisant passer le système de l'état **1** à l'état **2** ; si, au contraire, nous modifions ces actions dans un sens inverse du précédent, nous obtenons également un changement de sens dans la modification du système.

Ainsi, dans l'exemple traité plus haut, le poids π_2 étant en équilibre au niveau **N**, augmentons d'aussi peu que nous voudrons le poids π_1, le poids π_2 s'élèvera en se rapprochant du niveau **A**. Au contraire, di-

diminuons d'une quantité très petite ce même poids π, le poids π_2 s'abaissera en se rapprochant du niveau **2**.

2. —**Autres exemples de modifications réversibles. Transformations d'une masse de gaz enfermée dans un cylindre.** — Pour illustrer la définition de la modification réversible, nous avons pris un exemple mécanique très simple. Il est intéressant d'emprunter des exemples aux transformations des systèmes que l'ingénieur doit étudier.

Un gaz est contenu dans un corps de pompe que ferme un piston ; ce piston est chargé d'un poids. Si le poids est assez grand, le piston va s'enfoncer ; le gaz sera comprimé ; il recevra de l'extérieur, c'est-à-dire du poids qui charge le piston, un certain travail ; une certaine quantité de chaleur sera dégagée. Si, au contraire, le poids qui charge le piston est trop faible, le piston va remonter ; le gaz se détendra ; il produira du travail ; le système absorbera de la chaleur. On peut s'arranger de manière à obtenir le premier groupe de modifications ou le second groupe. Ces deux groupes sont bien distincts ; ce serait tenter une œuvre chimérique que de chercher à placer sur le piston un poids tel que, sans qu'on change rien à ce poids, le piston puisse aussi bien s'abaisser que s'élever.

Supposons que le corps de pompe ait son axe vertical ; désignons par **H** la pression de l'atmosphère gazeuse qui se trouve au-dessus du piston, par π le poids de celui-ci, par **p** le poids additionnel qu'il porte (1).

Si l'on néglige le frottement du piston sur les parois du cylindre, il y a pour chaque poids **p** une position d'équilibre et une seule ; par exemple, si x_0 représente la distance de la base du piston au fond du cylindre lorsque $p = 0$, et **x** la valeur de la même longueur lorsque le poids additionnel a la valeur **p**, on aura, en appliquant la loi de Mariotte à la masse gazeuse renfermée dans le cylindre, la relation

1. Pélabon. Sur la dissociation de l'acide Selenhydrique. (Thèse de Doctorat). (Paris, A. Hermann, 1898).

$$(1) \qquad (H + \pi)\, x_0 = (H + \pi + p)\, x$$

qui déterminera la position d'équilibre en question.

Prenons deux axes de coordonnées rectangulaires (*fig.* 4) ; sur l'axe des abscisses **OP**, portons la valeur du poids additionnel **p** ; sur l'axe des ordonnées, la valeur correspondante de **x** calculée par l'équation (1) ; le point **v**, de coordonnées (**p**, **x**) représentera un état d'équilibre du piston supposé *sans frottement* ; lorsque **p** variera, le point **v** décrira une ligne **VV**.

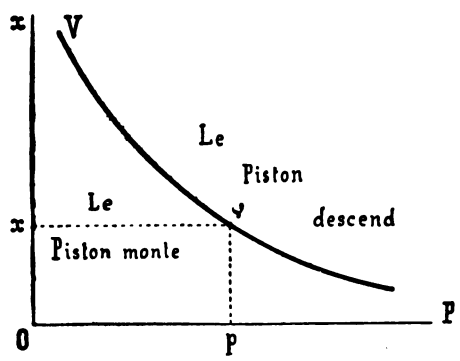


FIG. 4

Cette ligne tracée comme l'indique la *fig.* 4 partage le plan **POx** en deux régions que l'on peut caractériser de la manière suivante.

Traçons par le point **v** une parallèle **xv** à l'axe des abscisses. *Tout point* de cette droite, situé à *droite* du point **v**. représente un système où la distance de la base du piston au fond du cylindre est **x**, mais où la pression $(H + \pi + p)$ exercée par le piston *surpasse* la pression du gaz $(H + \pi)\frac{x_0}{x}$; dans ces conditions, le gaz se comprime et le piston descend.

Au contraire, *tout point* de la droite **xv** situé à *gauche* du point **v** représente un système où la distance de la base du piston au fond du cylindre est encore **x**, mais où la pression $(H + \pi + p)$ exercée par le piston est *inférieure* à la pression du gaz $(H + \pi)\frac{x_0}{x}$; dans ces conditions, le gaz se détend et le piston monte.

Ainsi lorsqu'on part d'un point de la courbe **VV** et qu'on se déplace de manière à passer à *droite* de la courbe, on produit dans le système une compression de la masse gazeuse enfermée dans le corps de pompe et une descente du piston qui ferme ce corps de pompe. Si, au contraire, à partir d'un point de la courbe **VV** on se déplace de manière à passer dans la région située à gauche de la courbe, on donne naissance à une détente de la

masse gazeuse et à une ascension du piston obturateur, c'est-à-dire à une modification de sens inverse à la précédente. Ces deux modifications de sens inverse se produisent d'ailleurs à partir d'un état d'équilibre au moyen de variations infiniment petites des conditions de cet équilibre.

La courbe **VV** qui représente la suite des états d'équilibre du système formé de la masse gazeuse et du piston mobile dans le corps de pompe est donc la limite commune de deux modifications réelles de sens inverse. *La courbe* **VV** *représente donc une Modification Réversible.*

Vaporisation de l'eau. — Prenons la vaporisation de l'eau comme autre exemple d'un phénomène présentant une modification réversible.

A la température de **100°** C. la tension de la vapeur d'eau saturée est égale à l'atmosphère; à **200°** C., elle est de **15** atmosphères.

Prenons une masse d'eau, en entier à l'état liquide, à la température de **100°** et sous la pression de **1** atmosphère ; ce sera l'état **1** de notre système. Prenons ensuite la même masse d'eau en entier à l'état de vapeur, à **200°** et sous la pression de **15** atmosphères ; ce sera l'état **2** de notre système.

Nous pouvons, par une modification réelle, faire passer le système de l'état **1** à l'état **2** ; chauffons-le de manière à en élever graduellement la température de **100°** à **200°** ; en même temps, faisons croître la pression, mais avec une lenteur assez grande pour que sa valeur se trouve à chaque instant plus petite que la tension de la vapeur d'eau saturée à la température où se trouve le système à cet instant ; dans ces conditions, l'eau liquide se réduira sans cesse en vapeur jusqu'au moment où elle aura passé en entier à ce dernier état.

Nous pouvons également, par une modification réelle, faire passer le système de l'état **2** à l'état **1** ; abaissons-en graduellement la température de **200°** à **100°** ; en même temps, faisons décroître la pression, mais assez lentement pour que sa valeur, à chaque instant, soit supérieure à la tension de la vapeur d'eau saturée pour la température à laquelle est porté le système à ce même instant ; dans ces conditions, la vapeur d'eau ne cessera de se condenser que lorsqu'elle aura passé en entier à l'état liquide.

Nous définissons ainsi deux modifications ; l'une conduisant le

système de l'état d'eau liquide à **100°** sous la pression de **1** atmosphère à l'état de vapeur d'eau à **200°** sous la pression de **15** atmosphères ; l'autre ramenant le système de l'état de vapeur d'eau à **200°** sous la pression de **15** atmosphères à l'état d'eau liquide à **100°** sous la pression de **1** atmosphère.

Ces deux modifications sont formées d'états qui se correspondent, ces états étant à la même température, et tels que la pression supportée par le système est dans l'un inférieure et dans l'autre supérieure à la tension de vapeur saturée pour la température considérée.

Changeons graduellement les conditions dans lesquelles se produit la première modification et cela de telle façon que la pression à chaque instant soit de moins en moins inférieure à la tension de la vapeur saturée pour la température du système à ce même instant.

Changeons également les conditions dans lesquelles se produit la seconde modification et cela de telle sorte que la pression à chaque instant surpasse de moins en moins la tension de vapeur saturée pour la température du système à ce même instant.

Nos deux modifications réelles et inverses l'une de l'autre vont tendre vers une même forme limite ; cette forme limite se composera d'une suite d'états du système étudié où l'eau sera en partie à l'état liquide, en partie à l'état de vapeur. D'un de ces états au suivant la température s'élévera, la masse de liquide décroîtra, la masse de vapeur croîtra ; en chacun de ces états, le système sera soumis à une pression qui sera précisément la tension de la vapeur d'eau saturée à la température où le système est porté ; chacun de ces états sera donc *un état d'équilibre*, le système n'y sera le siège ni d'une vaporisation ni d'une condensation.

Cette suite d'états d'équilibre qui se présente comme la limite commune de deux modifications réalisables de sens inverse est une *Modification Réversible*. Selon que, par la pensée, on parcourra cette suite d'états d'équilibre dans un certain ordre ou dans l'ordre inverse, on passera, par une modification réversible, de l'état **1** à l'état **2** ou de l'état **2** à l'état **1**.

3. — **Dans les systèmes à frottement, une suite continue d'états d'équilibre n'est pas une modification réversible.** — Ce que nous venons de dire

montre donc que l'on reconnaît une modification réversible aux deux caractères suivants :

1° Elle est une suite continue d'états d'équilibres ;

2° Elle est la frontière commune entre deux groupes de modifications réelles susceptibles de se produire en deux sens inverses l'un de l'autre.

Pour bien préciser cette notion si délicate de modification réversible, nous allons montrer qu'il existe des systèmes présentant des suites continues d'états d'équilibre qui ne sont pas des modifications réversibles.

Reprenons l'exemple (1) étudié plus haut d'un corps de pompe d'axe vertical, plein d'air et fermé par un piston sur lequel on peut déposer des poids. Supposons que le piston *frotte* à l'intérieur du cylindre et désignons par **P** le poids additionnel. Pour que l'équilibre ait lieu, il n'est plus nécessaire que la pression $(H + \pi + P)$ exercée par le piston soit égale à la pression $(H + \pi)\frac{x_0}{x}$ de la masse gazeuse ; il suffit que la valeur absolue de la différence de ces deux pressions ne surpasse pas une grandeur φ dépendant de la nature des surfaces contiguës du cylindre et du piston. La condition d'équilibre du piston est donc, en tenant compte du frottement, exprimée non plus par l'égalité (1), mais par l'inégalité

$$(2) \qquad -\varphi < (H + \pi - P) - (H + \pi)\frac{x_0}{x} < \varphi$$

On peut encore l'écrire autrement. Désignons par **p** la valeur de **P** qui correspond à l'équilibre dans le cas où le piston ne frotte pas sur le corps de pompe. L'égalité (1) donne

$$p = (H + \pi)\left(\frac{x_0}{x} - 1\right)$$

et la double inégalité (2) peut s'écrire

$$(3) \qquad p - \varphi < P < p + \varphi$$

Dans le plan des deux axes rectangulaires (**oP**, **ox**) (*fig.* 5) marquons le point **v** de coordonnées (**p**, **x**). Par ce point **v**,

1. Exemple imaginé par M. Pelabon. (Thèse de Doctorat. 1898).

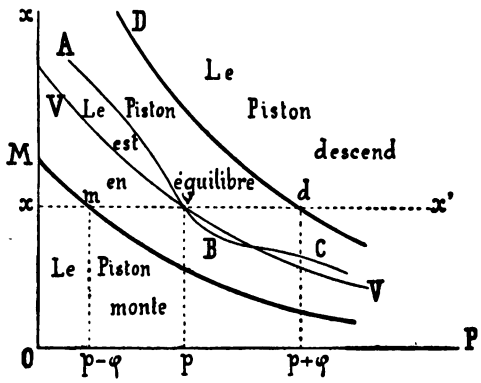


FIG. 5

menons une parallèle à l'axe **oP**; sur cette ligne, marquons deux points **m** et **d**, ayant respectivement pour abscisses $(p - \varphi)$ et $(p + \varphi)$; les distances **dv**, **vm** sont toutes deux égales à φ.

L'interprétation de la double inégalité (3) conduit alors aux propositions suivantes.

1° Tout point du segment **md** représente un état d'équilibre du piston.

2° Un point de la ligne **xm**, situé à gauche du point **m**, représente un système où la distance de la base du piston au fond du cylindre est **x**, mais où la pression du gaz $(H + \pi)\frac{x_0}{x}$ surpasse la pression $(H + P + \pi)$ exercée par le piston d'une quantité supérieure à φ; dans ces conditions, le gaz se détend et le piston monte.

3° Un point de la ligne **dx'**, situé à droite du point **d**, représente un système où la distance de la base du piston au fond du cylindre est encore **x**, mais où la pression $(H + P + \pi)$ exercée par le piston surpasse la pression du gaz $(H + \pi)\frac{x_0}{x}$ d'une quantité supérieure à φ; dans ces conditions, le gaz se comprime et le piston descend.

Si donc on part de l'état d'équilibre **d** et si on *augmente* d'une très petite quantité le poids additionnel **P**, on produit une compression du gaz et une descente du piston. Mais si, partant du même état d'équilibre **d**, on *diminue* d'une très petite quantité le poids additionnel **P**, on ne donne naissance à aucune modification du système; bien loin de produire une transformation inverse de la précédente, c'est-à-dire une détente du gaz et une ascension du piston, on laisse le système en équilibre. Comme on le voit, l'état d'équilibre **d** a des propriétés nette-

ment différentes de celles d'un état d'équilibre appartenant à une modification réversible.

Ce que nous venons de dire pour une valeur particulière de **x** peut se répéter pour chacune des valeurs de cette quantité.

Lorsque l'on fait varier **x**, le point **m** décrit une ligne **Mm** et le point **d** une ligne **Dd**. Ces deux lignes partagent le plan en trois régions ; tout point de la région située à gauche de la ligne **Mm** représente un système où, sans vitesse initiale, *le piston monte* ; tout point de la région située à droite de la ligne **Dd** représente un système où, sans vitesse initiale, *le piston descend* ; enfin, tout point de la région située entre ces deux lignes, y compris les points mêmes de ces deux lignes, représente un système où, sans vitesse initiale, *le piston demeure immobile.*

Si, dans cette dernière région, on trace une ligne quelconque **ABC**, cette ligne représente une série continue d'états d'équilibre du système, mais cette suite continue d'états d'équilibre n'est pas une modification réversible. En effet, si, à partir d'un point de cette ligne, on change infiniment peu *dans un sens quelconque* la valeur du poids additionnel **P**, on ne fait pas sortir le système de son état d'équilibre. Pour produire une modification du système, il faut faire varier le poids additionnel **P** d'une *quantité finie* ; une variation infiniment petite de ce poids additionnel n'est pas en général susceptible de faire sortir le système de son état d'équilibre.

4. — **Dans les systèmes capables de déformations permanentes, une suite continue d'états d'équilibre n'est pas en général une modification réversible.** — L'impossibilité de former une modification réversible en rangeant en suite continue un ensemble d'états d'équilibre n'est pas l'exclusive propriété des systèmes à frottement ; on la rencontre également en étudiant un système susceptible de déformations permanentes.

Prenons un fil métallique que nous tendons au moyen de poids variables et étudions l'allongement de ce fil ainsi étiré, la température *restant constante.*

Supposons que le fil ait primitivement une longueur l_0 et qu'il soit chargé d'un poids égal à P_0 ; faisons varier la grandeur du poids tenseur et supposons que nous puissions mesurer à chaque instant la longueur du fil. Sur deux axes de coordonnées rectangulaires portons en abscisses les valeurs du poids tenseur **P** et en ordonnées les longueurs *l* du fil (*fig.* 6).

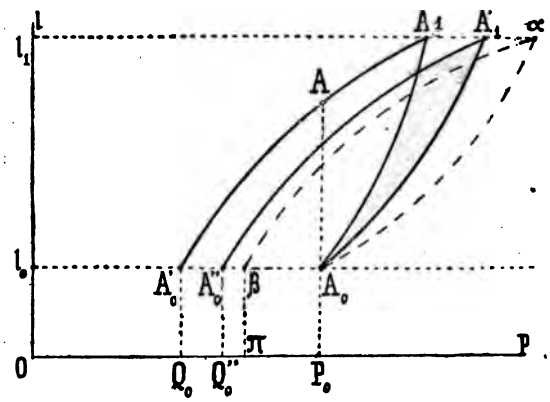


FIG. 6

Augmentons la charge à partir d'une valeur initiale P_0 et faisons varier cette charge avec le temps suivant une loi déterminée, c'est-à-dire supposons qu'entre les divers poids tenseurs **P** et le temps τ on ait une relation de la forme $P = f(\tau)$. Le point figuratif de l'état du fil coïncide d'abord avec le point A_0 et suit une ligne A_0A_1 montant de gauche à droite.

Lorsque le fil a la longueur l_1, déchargeons-le successivement en suivant pour les charges décroissantes la même loi en fonction du temps que pour les charges croissantes, c'est-à-dire faisons varier les charges décroissantes aussi vite que nous avons fait varier les charges croissantes. Le point figuratif de l'état du fil part du point A_1 et décrit une ligne $A_1A'_0$ descendant de droite à gauche.

Cette ligne $A_1A'_0$ est *distincte* de la ligne A_0A_1 ; en particulier, lorsque le poids tenseur revient à la valeur P_0, le point figuratif est en **A** et le fil a une longueur plus grande que la longueur primitive l_0. Pour ramener le fil à cette dernière longueur, il faut faire décroître la charge au-dessous de sa valeur primitive P_0 ; Q_0 est la valeur du poids tenseur pour laquelle le fil a la longueur l_0. On exprime ces faits en disant que le *fil a subi une modification permanente.*

Nous avons, dans l'expérience précédente, fait varier les va-

leurs des poids tenseurs suivant une certaine loi en fonction du temps, Changeons cette loi de variation, c'est-à-dire faisons croître ou décroître plus ou moins rapidement les poids tenseurs. Si nous prenons un second fil identique au premier dans l'état initial (P_0, l_0), nous modifions le chemin parcouru par le point figuratif de l'état du fil dont la longueur varie, à température constante, sous l'action de charges croissantes, de la valeur l_0 à la valeur l_1 ; de même nous modifions le chemin parcouru par le point figuratif de l'état du fil quand, sous l'action de charges décroissantes, la longueur varie, à température constante, de la valeur l_1 a la valeur l_0.

En particulier, si les poids tenseurs varient de plus en plus lentement, nous obtenons une série de tracés

$$A_0A_1A'_0,\ A_0A'_1A''_0,\ldots\ldots$$

Enfin, si la charge varie assez lentement pour que le fil puisse *être considéré comme étant à chaque instant en équilibre*, le point figuratif décrit la ligne en traits discontinus $A_0\alpha\beta$; le fil partant de l'état caractérisé par la longueur l_0 et la valeur P_0 du poids tenseur ne revient à cette longueur l_0 que si le poids tenseur à une valeur égale à $\pi < P_0$.

La modification représentée par la ligne $A_0\alpha$ est une suite continue d'états d'équilibre vers laquelle tendent les modifications réalisables

$$A_0A_1,\ A_0A'_1,\ A_0A''_1,\ldots\ldots$$

faisant varier la longueur du fil de la valeur l_0 à la valeur l_1.

Mais les modifications réalisables

$$A_1A'_0,\ A'_1A''_0,\ldots\ldots$$

qui font passer le fil de la longueur l_1 à la longueur l_0 ne tendent pas vers la suite continue d'états d'équilibre $A_0\alpha$, mais vers une suite continue d'états d'équilibre $\alpha\beta$ qui ne se confond pas avec $A_0\alpha$.

Ainsi, les modifications réalisables conduisant le fil de la longueur l_0 à la longueur l_1, ne tendent pas vers la même suite continue d'états d'équilibre que les modifications réalisables de sens inverse. Nos deux séries de modifications réelles, de sens opposés, les étirements d'une part, les contractions d'autre part, *n'admettent pas de commune frontière*. Un fil susceptible d'allongements permanents *ne peut pas subir une modification réversible*.

5. — **Systèmes dans lesquels toute suite continue d'états d'équilibre est une modification réversible. Utilité de la considération de la modification réversible.** — Nous venons de donner deux exemples de systèmes dans lesquels une suite continue d'états d'équilibre n'est pas nécessairement une modification réversible.

Nous laisserons de côté ces systèmes et nous ne traiterons d'abord que les systèmes pour lesquels *toute suite continue d'états d'équilibre est une modification réversible.*

Une question se pose ici. Quelle est l'utilité de cette notion purement idéale et fictive qu'expriment les mots de modification réversible ? Que signifie exactement cette phrase : Telle proposition n'est vraie que pour une transformation réversible ? Le sens de cette phrase est celui-ci : à proprement parler, la proposition dont il s'agit n'est jamais vraie ; il n'existe aucune modification réelle à laquelle on puisse l'appliquer en toute rigueur. Mais l'erreur commise en appliquant cette proposition à un changement d'état d'un système peut être plus ou moins grande ; elle est d'autant plus petite que, pour renverser le sens de ce changement d'état, il faudrait imposer une moindre perturbation aux conditions extérieures dans lesquelles le système se trouve placé ; la proposition en question est d'autant moins éloignée de la vérité que les actions auxquelles le système est soumis sont, à chaque instant, plus voisines de celles qui le maintiendraient en équilibre.

Le principe de Carnot-Clausius n'est vrai que pour

les modifications réversibles ; les conséquences que nous déduirons de ce principe, les propriétés qu'il nous fera découvrir en un système, ne seront jamais rigoureusement exactes tant que le système sera en voie de transformation ; mais, plus les causes qui déterminent cette transformation tendront à disparaître, plus ces conséquences seront voisines de la vérité, plus ces propriétés seront voisines de celles que révèle l'expérience ; *au système en équilibre, ces propositions s'appliqueront exactement, ces propriétés appartiendront pleinement.*

II

Le Principe Carnot-Clausius

1. — **Définition de la température absolue.** — Désignons par **t** la température donnée par un *thermomètre normal*, c'est-à-dire par un thermomètre centigrade à hydrogène à volume constant, dans lequel la pression initiale du gaz (dans la glace fondante) est égale à la pression exercée au niveau de la mer et à une latitude de **45°** par une colonne de mercure à **0°** cent. et dont la hauteur est égale à **1** mètre. Nous appelons *température absolue* **T** correspondant à la température centigrade **t** la somme

$$T = 273 + t$$

le coefficient $\frac{1}{273}$ étant, entre **0°** et **100°**, le coefficient moyen de dilatation des gaz (1).

La température absolue jouit de la propriété fondamentale suivante :

La température absolue ne peut jamais être négative.

2. — Enoncé du Théorème de Carnot-Clausius. — Le théorème de Carnot-Clausius qui va faire maintenant l'objet de notre étude a été énoncé en 1824 par l'officier du génie Sadi-Carnot dans l'ouvrage intitulé *Reflexions sur la puissance motrice du feu*. En 1850, Clausius, en précisant le théorème énoncé par Carnot, montra qu'il n'était pas incompatible avec le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail (2).

Pour faire cette démonstration, Clausius, puis W. Thomson, ont modifié les hypothèses formulées par Carnot et ont formulé deux postulats qui sont univer-

---

1. Voir pour l'origine et la justification de ce nom de température absolue donné à la somme $T = 273 + t$, et la propriété fondamentale de cette grandeur,

Lippmann. Journal de Physique, 2e série, t. III, p. 53; une partie du mémoire de M. Lippmann est reproduite presque textuellement dans l'ouvrage de M. Blondlot : Introduction à l'étude de la Thermodynamique, p. 57.

P. Duhem. Traité élémentaire de Mécanique Chimique fondée sur la Thermodynamique, t. I, p. 65. — Paris, Hermann, 1897.

2. R. Clausius. Poggendorff's Annalen. Bd. XCIII, p. 481, 1854. — Bd. CXVI, p 73, 1862. — Bd. CXXV, p. 353, 1865.

Dans un article publié dans la *Revue des Deux Mondes* (T. CXXX, 2e livraison, 15 Juillet 1895) et intitulé *Les Théories de la Chaleur* ; *les Créateurs de la Thermodynamique*, M. Duhem a exposé la genèse des idées qui ont amené Carnot, puis Clausius, à constituer le principe qui porte leur nom. Cet article, dont la lecture est accessible à tous, montre bien comment s'est constituée la Thermodynamique actuelle.

sellement acceptés. Nous n'énoncerons pas ici ces postulats (1).

Nous considérerons, ce qui revient au même, la proposition de Carnot précisée par Clausius comme un des postulats fondamentaux de la Thermodynamique, postulat dont toutes les conséquences ont été jusqu'ici vérifiées par l'expérience.

Supposons qu'un système décrive un cycle fermé. *Si toutes les transformations qui constituent ce cycle sont réversibles, le cycle lui-même est dit réversible.*

Désignons ces diverses transformations par les lettres $\mathbf{M}_0$, $\mathbf{M}_1$, $\mathbf{M}_2$, $\mathbf{M}_3$, ... $\mathbf{M}_n$. Supposons que, pendant la transformation $\mathbf{M}_0$, le système ait la température absolue $\mathbf{T}_0$ en tous ses points ; que, pendant la transformation $\mathbf{M}_1$, il ait en tous ses points la température absolue $\mathbf{T}_1$, etc..... Enfin, admettons que, pendant la transformation $\mathbf{M}_0$, le système absorbe une quantité de chaleur $\mathbf{Q}_0$; que, pendant la transformation $\mathbf{M}_1$, il absorbe une quantité de chaleur $\mathbf{Q}_1$.

Le principe de Carnot-Clausius s'énonce de la manière suivante :

Lorsqu'un système parcourt un cycle réversible défini, comme nous venons de le faire, la somme

$$\frac{\mathbf{Q}_0}{\mathbf{T}_0} + \frac{\mathbf{Q}_1}{\mathbf{T}_1} + \frac{\mathbf{Q}_2}{\mathbf{T}_2} + \ldots\ldots\ldots + \frac{\mathbf{Q}_n}{\mathbf{T}_n}$$

est égale à zéro.

1. M. Duhem est le premier qui ait montré qu'il était nécessaire, pour démontrer rigoureusement le principe de Carnot-Clausius, de combiner le postulat de Clausius avec celui de Thomson.

(Voir Traité élémentaire de Mécanique Chimique fondé sur la Thermodynamique, T. I, p. 61. — Paris, Hermann, 1897).

Les quotients

$$\frac{Q_0}{T_0}, \frac{Q_1}{T_1}, \ldots\ldots$$

ont reçu de Clausius le nom de *Valeurs de transformation* ou simplement de *transformations.*

Moyennant cette définition, on peut, avec Clausius, *énoncer* la proposition suivante.

La somme des transformations relatives à un cycle réversible quelconque est égale à zéro.

3. — **Modification isothermique. Modification adiabatique.** — Lorsqu'un système garde une température constante pendant toute la durée d'une modification, on dit qu'il éprouve une modification *isothermique.* Si ce système est défini par les variables (**P**, **V**), la ligne qui, dans le plan **POV** représente une telle modification est dite ligne *isothermique.*

Si pendant une transformation, le système ne peut ni dégager de la chaleur à l'extérieur ni absorber de la chaleur, on dit qu'il subit une transformation *adiabatique* : dans le plan **POV** la ligne qui figure une telle modification est dite *ligne adiabatique.*

4. — **Cycle de Carnot.** — Supposons que le cycle réversible parcouru par le système soit formé des transformations qui suivent :

1° *Une modification isothermique réversible* pendant laquelle le système est à la température T_1 ; soit Q_1 la quantité de chaleur absorbée durant cette transformation ;

2° *Une modification adiabatique réversible* condui-

sant le système de la température T_1 à la température T_0 *inférieure à* T_1 ;

3° *Une modification isothermique réversible* pendant laquelle le système est à la température T_0 ; soit Q_0 la quantité de chaleur absorbée pendant cette transformation ;

4° *Une modification adiabatique réversible* qui ramène le système à son état initial.

La série de ces transformations peut être représentée dans le plan **POV** par les lignes **AA'** (Isothermique), **A'B'** (Adiabatique), **B'B** (Isothermique), **BA** (Adiabatique) (*fig.* 7).

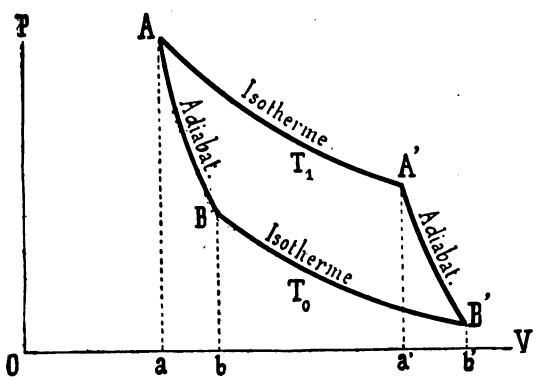


FIG. 7

Nous verrons, dans la seconde partie de cet ouvrage, de quelle nature sont ces lignes isothermiques et adiabatiques lorsque le système qui se transforme est, ou bien un gaz parfait ou bien un mélange de liquide et de vapeur.

Le cycle que nous venons de définir est appelé *Cycle de Carnot réversible ou simplement Cycle de Carnot décrit entre la température limite inférieure* T_0 *et la température limite supérieure* T_1.

Pour un tel cycle, le théorème énoncé plus haut donne la relation

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} = 0 \tag{4}$$

5.— **Coefficient économique ou rendement d'un cycle de Carnot.** — Pendant le parcours de ce cycle, la quantité totale de chaleur absorbée est égale à $Q_0 + Q_1$. Soit $\mathcal{T}_e$ le travail produit par le système, le principe de l'équivalence donne

$$\mathcal{T}_e = E\,(Q_0 + Q_1) \tag{5}$$

On appelle *coefficient économique d'un cycle de Carnot* ou *rendement d'un cycle de Carnot le rapport*

$$\rho = \frac{Q_0 + Q_1}{Q_1} \tag{6}$$

La raison de cette dénomination est la suivante.

Supposons que le système étudié soit une machine empruntant une quantité de chaleur $Q_1 = +\,Q$ à un foyer de température T_1 et cédant une quantité de chaleur $q = -\,Q_0$ à un réfrigérant de température T_0 inférieure à T_1. Soit $\mathcal{T}_e$ le travail fourni par la machine.

D'après l'équation (5)

$$\mathcal{T}_e = E\,(Q - q)$$

et d'après l'expression (6)

$$\rho = \frac{\mathcal{T}_e}{EQ} = \frac{\dfrac{\mathcal{T}_e}{E}}{Q} \tag{7}$$

On peut donc définir le *coefficient économique d'un cycle de Carnot* de la manière suivante :

C'est le rapport de la quantité de chaleur équivalente au travail produit par le système qui parcourt

un cycle de Carnot à la quantité de chaleur empruntée au foyer.

L'expression (4) du théorème de Carnot peut s'écrire

$$\frac{Q}{T_1} = \frac{q}{T_0} = \frac{Q - q}{T_1 - T_0}$$

Par suite, on trouve pour le coefficient économique ρ la forme

$$\rho = \frac{Q - q}{Q} = \frac{T_1 - T_0}{T_1}$$

$$\rho = 1 - \frac{T_0}{T} \tag{8}$$

Cette forme du rendement permet d'énoncer la proposition suivante :

Le rendement d'un cycle de Carnot réversible est indépendant de la nature du système qui parcourt ce cycle ; il garde une même valeur lorsque les températures limites restent les mêmes.

Ce théorème qui n'est autre que la forme sous laquelle Carnot a énoncé son principe montre que, si on pouvait réaliser des machines fonctionnant suivant un cycle de Carnot réversible, on n'aurait pas intérêt à remplacer l'eau par un autre corps tel que l'éther ou le chloroforme, comme l'a essayé Du Trembley.

6. — **Quantité de travail dégradée dans le parcours d'un cycle de Carnot réversible.** — Le coefficient économique d'un cycle de Carnot réversible est toujours inférieur à l'unité. Il en résulte que la quantité de travail $\mathfrak{T}_e$ produite par une machine qui par-

court ce cycle est toujours inférieure à la quantité de travail **EQ** équivalente à la quantité de chaleur prise au foyer. On exprime ce fait en disant que, même dans les conditions idéales d'une machine fonctionnant suivant un cycle de Carnot réversible, la quantité de chaleur empruntée au foyer ne peut être complètement transformée en travail mécanique. Or considérons un système qui éprouve une réaction chimique dégageant une quantité de chaleur **Q** ; supposons que cette quantité de chaleur soit employée à maintenir constante la température du foyer d'une machine à feu fonctionnant suivant un cycle de Carnot réversible. Comme nous venons de le voir, cette quantité de chaleur qui est absorbée par la machine à chaque cycle qu'elle décrit ne peut être entièrement transformée en travail ; il y a toujours une perte qui est mesurée par la portion de la quantité de chaleur empruntée au foyer qui est cédée au réfrigérant. Nous traduisons le caractère spécial de cette perte de travail équivalente à une quantité de chaleur qui passe du corps maintenu à une certaine température à un corps maintenu à une température *inférieure* à la première en disant :

Dans le parcours d'un cycle de Carnot réversible il y a toujours dégradation d'une certaine quantité de travail.

7. — **Principe de la dégradation du travail ou de la dégradation de l'énergie.** — Nous pouvons alors énoncer la proposition suivante que nous désignerons sous le nom de *Principe de la dégradation du*

travail, ou, pour employer une expression aujourd'hui à la mode, de *Principe de la dégradation de l'énergie* (1).

Une réaction chimique est employée à maintenir constante la température du foyer d'une machine à feu ; si cette machine fonctionne suivant un cycle de Carnot réversible, la quantité de chaleur dégagée par la réaction considérée ne peut être intégralement transformée en travail.

Il y a toujours une certaine quantité de travail ou d'énergie **dégradée** *qui est équivalente à la portion de la quantité de chaleur empruntée au foyer qui est cédée au refrigérant.*

Remarque. — Lorsqu'une machine à feu fonctionne suivant un cycle réversible différent du cycle de Carnot, on peut, comme nous le verrons plus loin, démontrer que dans certains cas le coefficient économique du nouveau cycle est *inférieur* à celui du cycle de Carnot. La proposition précédente conduit donc à dire que, si une machine à feu fonctionne suivant un tel cycle, il y a encore *dégradation de la quantité de travail ou d'énergie fournie au foyer.*

8. — **Nécessité de définir l'agent de transformation d'une quantité de chaleur en travail.** — Le principe de la dégradation de l'énergie ne permet

1. Pour éviter toute ambiguité nous n'employons l'expression de *quantité d'énergie* sans aucun qualificatif que pour désigner une certaine quantité de travail ; dans tous les autres cas, nous spécifions l'énergie dont nous voulons parler. Ainsi nous disons *Énergie Interne* pour désigner la fonction U que nous avons étudiée dans le chapitre I de cet ouvrage ; plus loin nous parlerons de la *quantité d'Énergie utilisable.*

pas de conclure, comme le font certains auteurs, que la quantité de chaleur dégagée par une réaction chimique ne peut jamais être intégralement transformée en travail ; sous cette forme générale, cette proposition est inexacte. En effet nous verrons plus loin que, si cette réaction chimique est employée à produire un courant dans une pile actionnant un électromoteur, non seulement celui-ci peut produire un travail utile équivalent à la quantité de chaleur dégagée par la réaction chimique, mais encore il peut fournir un travail supérieur au travail équivalent à cette quantité de chaleur.

Il convient donc, lorsqu'on recherche quelle est la portion de la quantité totale de chaleur dégagée par une réaction chimique qui peut être transformée en travail mécanique, d'indiquer avec soin quel est *l'agent de transformation*. Depuis les travaux de Carnot on sait que, si cet agent de transformation est une machine à feu, il n'y a *jamais* transformation intégrale de cette quantité de chaleur en travail ; les travaux de Favre nous ont appris que cette transformation intégrale est possible si l'agent de transformation est l'ensemble formé par une pile et un électromoteur.

9. — **Rendement d'un cycle se rapprochant d'un cycle de Carnot. Remarque importante de Moutier.** — Considérons un cycle fermé réversible **ABB'A'** (*fig.* 8) défini de la manière suivante :

1° La ligne **AB** est une Isothermique réversible correspondant à la température $\mathbf{T_1}$;

2° La ligne **A'B'** est une isothermique réversible pour la température T_0 inférieure à T_1 ;

3° Les lignes **BB'** et **AA'** sont telles que, si par des isothermes infiniment voisines **MN**, **M'N'** on découpe sur **BB'** et sur **AA'** des portions infiniment petites **MM'**, **NN'**

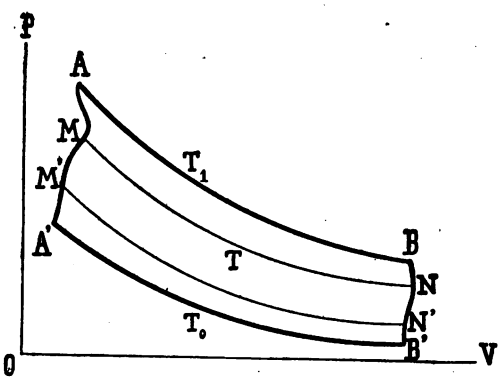


FIG. 8

représentant des transformations réversibles pendant lesquelles le système a une même température **T**, la somme des quantités de chaleur absorbées durant la transformation **NN' + M'M** est égale à zéro. Si Q_N et Q_M sont ces quantités de chaleur absorbées, la définition précédente s'exprime par l'égalité

$$Q_N + Q'_M = 0$$

ou

$$\frac{Q_N}{T} + \frac{Q_M}{T} = 0 \qquad (9)$$

D'après cette définition on voit que la somme des transformations relatives à l'ensemble des deux modifications **BB' + A'A** est égale à zéro ; en même temps la somme des quantités de chaleur absorbées durant l'ensemble des deux modifications **BB' + A'A** est égale à zéro ; si, durant la transformation **BB'** le système a absorbé une quantité de chaleur Q_1, il a dégagé

la même quantité de chaleur durant la transformation **A'A**.

Il résulte immédiatement de là que si **Q'** est la quantité de chaleur absorbée par le système durant la transformation isothermique **AB** et si **q'** est la quantité de chaleur dégagée durant la transformation isothermique **B'A'**, le principe de Carnot-Clausius donne la relation

$$\frac{Q'}{T_1} = \frac{q}{T_0}$$

$$(10) \qquad \frac{Q' - q'}{Q'} = \frac{T_1 - T_0}{T_1} = 1 - \frac{T_0}{T_1}$$

Si nous donnons au rapport $\frac{Q' - q'}{Q'}$ le nom de coefficient économique ou de rendement du nouveau cycle, la relation (10) nous montre que le rendement de ce cycle est égal au rendement d'un cycle de Carnot décrit entre les températures T_0 et T_1. Mais cette définition du rendement n'est pas d'accord avec celle que nous avons donnée précédemment à propos du cycle de Carnot. La quantité $Q' - q'$ est bien la quantité de chaleur équivalente au travail effectué par le système durant le parcours du cycle ; mais la quantité de chaleur prise au foyer est, non pas Q', mais bien $Q' + Q'_1$ en désignant par Q'_1 la quantité de chaleur absorbée (c'est-à-dire prise au foyer) pendant l'ensemble des tranformations **BB'** + **A'A**. Si nous conservons la définition du rendement donnée pour le cycle de Carnot, le rendement du cycle **ABB'A'A** est non pas

$$\frac{Q' - q'}{Q'}$$

mais

$$\frac{Q' - q'}{Q' + Q'_1}$$

c'est-à-dire un nombre inférieur au rendement d'un cycle de Carnot décrit entre les températures T_0 et T_1.

Cette remarque faite d'abord par Bourget puis reproduite par Moutier (1) montre que, même dans le cas où on sait définir pour un cycle réversible ce qu'il faut entendre par quantité de chaleur empruntée à un foyer, on doit faire grande attention lorsqu'on définit le rendement.

1. — Moutier. Eléments de Thermodynamique. (Paris. Gauthier-Villars. 1872). Note 1, *sur le coefficient économique*, p 154.

CHAPITRE III

L'Entropie

§ 1. — Définition de l'Entropie.

1. — **Théorème de l'état initial et de l'état final.** — Dans un grand nombre de cas, il est incommode de faire décrire à un système un cycle fermé réversible. Il nous faut donc transformer le principe de Carnot-Clausius de manière à l'étendre à une transformation réversible quelconque.

Posons

$$(1) \qquad \mathcal{E} = \frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} + \ldots\ldots + \frac{Q_n}{T_n}.$$

Le principe de Carnot-Clausius conduit à cette première proposition.

Lorsqu'un système parcourt un cycle réversible, la quantité $\mathcal{E}$ est nulle.

Prenons le système dans un état initial **O** et amenons-le dans un état final **1** par une modification réversible **OAB1** (*fig.* 9) ; soit $\underline{e}$ la valeur que prend $\mathcal{E}$ dans cette modification. Le système étant dans l'état **1**, ramenons-

le à l'état initial **O** par une modification réversible **1baO** ; soit η la valeur que prend $\mathcal{E}$ dans cette seconde modification.

L'ensemble des deux modifications **OAB1**, **1baO** constitue un cycle fermé réversible ; l'application à ce cycle du principe de Carnot-Clausius conduit à l'égalité

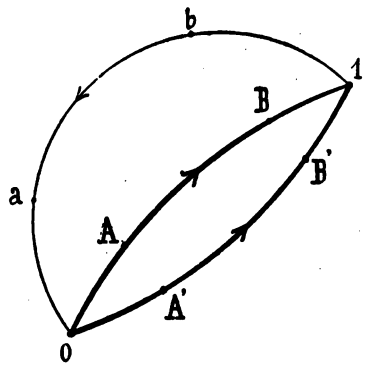


FIG. 9

$$\mathbf{e} + \eta = \mathbf{0} \qquad (2)$$

qui se transforme en la suivante

$$\mathbf{e} = -\eta \qquad (3)$$

Imaginons maintenant que le système partant du même état initial **O** arrive au même état final **1** non plus par la modification réversible **OAB1** mais par une autre modification réversible **OA'B'1** ; pour cette transformation réversible, la quantité $\mathcal{E}$ a une valeur **e'**. Supposons que le système revienne de l'état **1** à l'état **O** par la modification réversible **1baO**. Le principe de Carnot-Clausius donne pour l'ensemble des deux modifications **OA'B'1**, **1baO**, l'égalité

$$\mathbf{e'} + \eta = \mathbf{0} \qquad (4)$$

d'où en tenant compte de l'égalité (2)

$$\mathbf{e} = \mathbf{e'}. \qquad (5)$$

Cette égalité se traduit de la manière suivante :

Quelle que soit la modification réversible suivie par

un système pour passer d'un état initial **O** *à un état final* **1**, *la quantité* $\mathcal{E}$ *garde toujours la même valeur.*

Cette proposition peut encore s'énoncer :

La quantité $\mathcal{E}$ *a une valeur qui dépend de l'état initial et de l'état final du système mais nullement de la nature de la modification réversible qui conduit le système de cet état initial à cet état final.*

Ceci posé, faisons choix une fois pour toutes d'un certain état de ce système que nous nommerons l'état α. Supposons que le système passe de l'état α à l'état **x** par une modification réversible quelconque. La quantité $\mathcal{E}$ ne dépend pas de la nature de cette modification réversible ; elle est entièrement déterminée lorsqu'on connait l'état α et l'état **x** ; pour changer la valeur de $\mathcal{E}$, il faudrait changer l'un au moins des deux états α ou **x** ; puisque nous supposons l'état α choisi d'une manière irrévocable, nous pouvons dire que la valeur de $\mathcal{E}$ ne dépend plus que du choix de l'état **x** ; désignons cette valeur par S_x.

Proposons-nous de calculer la valeur de la quantité $\mathcal{E}$ lorsque le système passe par une modification réversible d'un état initial **O** à un état final **1**. Dans ce but, raisonnons de la manière suivante.

Faisons passer le système de l'état α à l'état **O** par une modification réversible, puis de l'état **O** à l'état **1** par une modification réversible. Dans la première modification réversible $\mathcal{E}$ a pour valeur, par définition, S_0 ; dans la seconde modification réversible, $\mathcal{E}$ a la valeur que nous voulons calculer. Dans l'ensemble des deux modifications réversibles, $\mathcal{E}$ a la valeur $S_0 + \mathcal{E}$. Mais

l'ensemble de ces deux modifications réversibles a conduit le système de l'état α à l'état **1** et cet ensemble constitue une modification réversible dans laquelle, par définition, $\mathcal{E}$ a la valeur S_1. Nous avons donc l'égalité

$$S_1 = S_0 + \mathcal{E}$$

ou

$$\mathcal{E} = S_1 - S_0. \tag{6}$$

2. — **Enoncé du principe de Carnot-Clausius pour une transformation réversible quelconque. — Entropie.** — Nous pouvons dès lors donner la forme suivante au principe de Carnot-Clausius.

A chaque état **x** *du système on peut faire correspondre une grandeur* S_x *telle que l'on ait, pour toute modifiation réversible qui fait passer le système de l'état initial* **O** *à l'état final* **1**, *l'égalité*

$$\mathcal{E} = S_1 - S_0$$

qui devient en tenant compte de l'égalité (1)

$$\frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \ldots\ldots + \frac{Q_n}{T_n} = S_1 - S_0 \tag{7}$$

Clausius a donné à la grandeur S_x qui dépend uniquement de l'état **x** du système le nom d'*Entropie du système pris à l'état* **x**.

L'égalité (7) a lieu quels que soient les états **O** et **1**. Supposons que ces états soient infiniment voisins ; soient

$\underline{dQ}$, la quantité de chaleur absorbée dans une modification réversible infiniment petite conduisant le système de l'état **O** à l'état **1** ;

$\underline{T}$, la température uniforme du système durant cette modification ;

$\underline{dS}$, la variation de l'entropie ;

l'égalité (7) s'écrit pour cette modification infiniment petite réversible

$$\frac{dQ}{T} = dS. \tag{8}$$

En employant cette notation différentielle, l'égalité (7) s'écrit pour la modification finie conduisant le système de l'état **0** à l'état **1**.

$$\int_0^1 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_0. \tag{9}$$

3. — **Conditions nécessaires et suffisantes pour que les états d'équilibre d'un système soient soumis au principe de la conservation de l'énergie et au principe de Carnot-Clausius.** — Cette dernière forme du principe de Carnot-Clausius jointe à la forme du principe de l'équivalence que nous avons donnée à la fin du chapitre Ier, § 10, conduit à un théorème important que nous allons maintenant démontrer; nous rencontrerons, dans la seconde partie de cet ouvrage, des applications intéressantes de cette proposition.

Supposons que l'état du système qui subit une modification réversible infiniment petite soit défini par deux variables α et β ; la quantité de chaleur **dQ** absorbée dans cette modification s'exprime en fonction des variations $d\alpha$ et $d\beta$ qu'éprouvent les variables α et β dans la transformation considérée par une relation de la forme

$$(10) \qquad \mathbf{dQ} = \mathbf{F}(\alpha, \beta)\,\mathbf{d}\alpha + \Phi(\alpha, \beta)\,\mathbf{d}\beta.$$

Le principe de Carnot-Clausius appliqué à cette transformation donne

$$(11) \qquad \frac{\mathbf{dQ}}{\mathbf{T}} = \frac{\mathbf{F}(\alpha,\beta)}{\mathbf{T}}\,\mathbf{d}\alpha + \frac{\Phi(\alpha,\beta)}{\mathbf{T}}\,\mathbf{d}\beta = \mathbf{dS}\,(\alpha,\beta).$$

Cette double égalité montre que la somme

$$\frac{\mathbf{F}(\alpha,\beta)}{\mathbf{T}}\,\mathbf{d}\alpha + \frac{\Phi(\alpha,\beta)}{\mathbf{T}}\,\mathbf{d}\beta$$

est la différentielle exacte d'une fonction de α et de β.

La condition nécessaire et suffisante pour qu'il en soit ainsi est que l'on ait

$$(12) \qquad \frac{\partial}{\partial\beta}\left[\frac{\mathbf{F}(\alpha,\beta)}{\mathbf{T}}\right] = \frac{\partial}{\partial\alpha}\left[\frac{\Phi(\alpha,\beta)}{\mathbf{T}}\right].$$

Cette égalité fournit entre α et β une relation exprimant que le principe de Carnot-Clausius a été appliqué à la transformation réversible considérée.

Si nous rapprochons l'égalité (10) de l'égalité (22) du Chap. I et si nous remarquons que, pendant une transformation réversible, la variation $\mathbf{dW}$ de la force vive du système est nulle, nous sommes conduits à la proposition fondamentale suivante.

Soit $\mathbf{d\mathfrak{T}_e}$ le travail extérieur produit par le système durant la modification réversible infiniment petite pendant laquelle les variables α et β qui définissent le système subissent des variations $\mathbf{d}\alpha$ et $\mathbf{d}\beta$; l'étude des propriétés du système permet de mettre le travail $\mathbf{d\mathfrak{T}_e}$ sous la forme

$$(13) \qquad \mathbf{d\mathfrak{T}_e} = \mathbf{A}\mathbf{d}\alpha + \mathbf{B}\mathbf{d}\beta$$

dans laquelle $\mathbf{A}$ et $\mathbf{B}$ sont des fonctions de α et de β.

Le principe de l'équivalence pris sous la forme de l'égalité (22) du chapitre 1er donne alors la relation

$$\mathbf{dU}(\alpha,\beta)=\left[\mathbf{F}(\alpha,\beta)-\frac{\mathbf{A}(\alpha,\beta)}{\mathbf{E}}\right]d\alpha+\left[\Phi(\alpha,\beta)-\frac{(\mathbf{B},\alpha,\ )}{\mathbf{E}}\right]d\beta$$

qui exprime que le second membre est une différentielle exacte d'une fonction de α et de β.

La condition nécessaire et suffisante pour qu'il en soit ainsi est que l'on ait

$$(14)\quad \frac{\partial}{\partial\beta}\left[\mathbf{F}(\alpha,\beta)-\frac{\mathbf{A}(\alpha,\beta)}{\mathbf{E}}\right]=\frac{\partial}{\partial\alpha}\left[\Phi(\alpha,\beta)-\frac{\mathbf{B}(\alpha,\beta)}{\mathbf{E}}\right]$$

On peut donc énoncer la proposition suivante :

Pour que les états d'équilibre d'un système défini par les deux variables α et β soient soumis au principe de la conservation de l'énergie et au principe de Carnot-Clausius, il faut et il suffit que les deux expressions

$$\begin{cases}\left[\mathbf{F}(\alpha,\beta)-\dfrac{\mathbf{A}(\alpha,\beta)}{\mathbf{E}}\right]d\alpha+\left[\Phi(\alpha,\beta)-\dfrac{\mathbf{B}(\alpha,\beta)}{\mathbf{E}}\right]d\beta\\ \dfrac{\mathbf{F}(\alpha,\beta)}{\mathbf{T}}\,d\alpha+\dfrac{\Phi(\alpha,\beta)}{\mathbf{T}}\,d\beta\end{cases}$$

soient les différentielles totales de deux fonctions des variables α et β ; en d'autres termes, il faut et il suffit que les égalités (12) *et* (14) *soient vérifiées.*

Cette méthode propre à exprimer qu'un système en équilibre vérifie les deux principes fondamentaux de la Thermodynamique est connue depuis longtemps. Dès 1854, dans le mémoire même (1) où il étendait le

1. *R. Clausius*. Sur une autre forme du second principe de la théorie mécanique de la chaleur (Mémoires sur la théorie mécanique de la chaleur, 1re édition, trad. Folie. T. I. p. 154).

second principe de la Thermodynamique à tous les cycles fermés, Clausius faisait usage de cette méthode. En 1858, G. Kirchhoff (1) montrait la fécondité de ce principe par de magnifiques applications à l'étude des changements d'état. En 1863, Clausius (2) écrivait un mémoire spécialement destiné à montrer comment toutes les questions de Thermodynamique pouvaient s'établir par cette méthode unique. Enfin M. Duhem (3) a développé dans son Traité élémentaire de Mécanique Chimique fondée sur la Thermodynamique l'application complète de cette méthode aux systèmes définis par un nombre quelconque de variables.

§ 2. — Le diagramme entropique.

1. — **Représentation graphique de la quantité de chaleur absorbée dans une modification réversible d'un système.** — Nous avons vu plus haut que si pour un système on se donne un état initial α, l'entropie S_x du système dans un état x quelconque est une quantité bien déterminée. Prenons deux axes de coordonnées rectangulaires ; sur l'axe des abscisses, portons des longueurs proportionnelles

1. G. Kirchhoff. — Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen derselben. (Poggendorff's Annalem. t. 103, 1858).

2. Clausius. — Sur diverses formes des équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur, qui sont commodes dans l'application (Théorie mécanique de la chaleur ; trad. Folie, 1re édition. T. I. Mémoire IX).

3. P. Duhem. Traité élémentaire de Mécanique Chimique fondée sur la Thermodynamique. T. I, p. 95 (Paris, Hermann, 1897).

aux valeurs de S_x correspondant à divers états d'un système : sur l'axe des ordonnées, portons des longueurs proportionnelles aux températures absolues du système en ces divers états, le système étant supposé avoir en tous ses points la même température.

Nous obtenons dans ce plan **TOS** divers points représentatifs des états considérés du système.

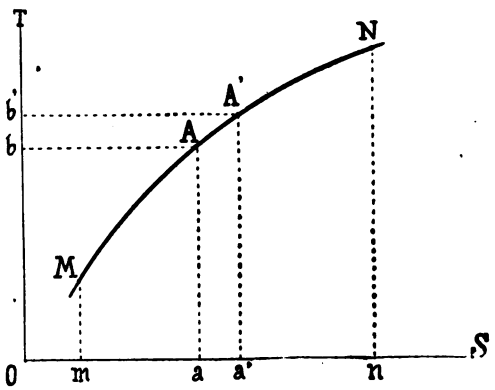


FIG. 10

Tels sont les points **A** et **A'** du plan **TOS** (*fig.* 10). Si les états du système se suivent d'une manière continue, leurs points représentatifs tracent une courbe **MN** sur le plan **TOS**.

Nous donnons à un ensemble de courbes telles que **MN** tracées dans le plan **TOS** le nom de *Diagramme entropique d'un système.*

C'est Th. Belpaire qui, en 1872, proposa le premier ce mode de représentation des propriétés d'un corps en Thermodynamique ; Gilbs (1873), Linde, Schroeter, Macfarlane Gray, Hermann, Zeuner, Cotterill, en ont fait un grand usage.

Sur une courbe **MN** (*fig.* 10) appartenant au diagramme entropique d'un système, prenons deux points infiniment voisins **A** et **A'**. Considérons une modifica-

tion *réversible* infiniment petite quelconque conduisant le système de l'état **A** à l'état **A'**. Soit **T** la température du système durant cette modification et **dQ** la quantité de chaleur *absorbée*. L'entropie varie d'une quantité **aa'** = **dS** et l'on a

$$dQ = TdS$$

La quantité de chaleur absorbée dans cette modification réversible est égale à l'aire **AA'a'aA**.

Si, au lieu de prendre deux points infiniment voisins, nous prenons deux points **M** et **N** situés à distance finie, l'aire

MAA'NnmM

est égale à la quantité de chaleur *absorbée* dans une modification *réversible* conduisant le système de l'état **M** à l'état **N** et dans laquelle les températures du système sont à chaque instant égales aux ordonnées de la courbe **MAA'N** c'est-à-dire une modification réversible représentée par la courbe **MAA'N**.

2. — **Représentation d'un cycle fermé.** — Si un système partant d'un certain état initial y revient après une série de transformations, c'est-à-dire décrit un cycle fermé, son point représentatif dans le plan

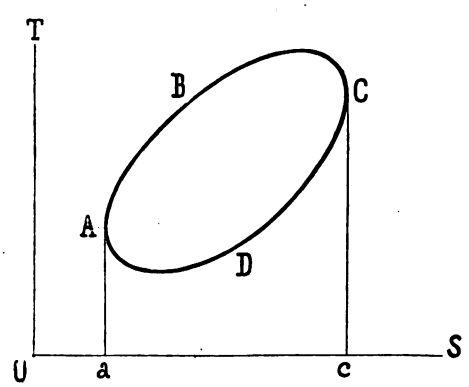


FIG. 11

302354

TOS décrit dans ce plan une courbe fermée.

Si le cycle considéré est réversible, la quantité de chaleur absorbée dans le parcours de ce cycle est égale à l'aire **ABCDA** *(fig. 11)*.

Si la quantité de chaleur mise en jeu est positive, si elle est par conséquent de la chaleur *absorbée,* le point représentatif parcourt le cycle dans le sens des aiguilles d'une montre, de manière qu'un observateur marchant dans le même sens ait l'aire à sa droite ; le résultat est contraire si la quantité de chaleur mise en jeu est de la chaleur *dégagée.*

3. — **A une courbe fermée dans le plan TOS ne correspond pas toujours un cycle fermé.** — Inversement, comme pour le diagramme en **(P,V)**, si le point représentatif de l'état d'un système décrit une courbe fermée dans le plan **TOS**, le système partant d'un certain état initial n'y revient pas nécessairement ; à une courbe fermée tracée dans le plan **TOS** ne correspond pas nécessairement un cycle fermé.

En effet, à *tout point du plan* **TOS** *peuvent correspondre une infinité d'états d'un système.*

On peut s'en rendre compte de la manière suivante. Considérons un système renfermant une masse M_1 de de glace, une masse M_2 d'eau liquide, et une masse M_3 de vapeur d'eau. A une température déterminée **T**, ce système a une entropie donnée par l'égalité

$$(15). \quad \sum = M_1 S_1 + M_2 S_2 + M_3 S_3$$

en désignant par S_1, l'entropie de l'unité de masse de glace,

— par S_2, l'entropie de l'unité de masse d'eau,

— par S_3, l'entropie de l'unité de masse de vapeur d'eau.

A la température T faisons passer une masse m_1 de glace à l'état d'eau, une masse m_2 d'eau à l'état de vapeur, une masse m_3 de vapeur d'eau à l'état de glace.

Après ces transformations le système contient

une masse $(M_1 + m_3 - m_1)$ de glace
une masse $(M_2 + m_1 - m_2)$ d'eau liquide
une masse $(M_3 + m_2 - m_3)$ de vapeur d'eau :

il est toujours à la température T, mais il n'est pas dans un état identique à celui qu'il avait avant la transformation. En général il a dans ce second état une entropie différente de celle qu'il a dans le premier état. Mais il peut arriver que les deux entropies soient égales. Comme les deux premières transformations absorbent de la chaleur et que la troisième en dégage, on peut choisir les masses m_1, m_2, m_3 de telle sorte que la quantité totale de chaleur absorbée dans l'ensemble de ces transformations soit nulle ; si ces transformations sont réversibles, la variation d'entropie qui en résulte est nulle si la quantité de chaleur absorbée est nulle. Les masses m_1, m_2, m_3 peuvent donc être choisies de telle sorte que l'entropie du système après la série des transformations effectuées à température constante soit égale à l'entropie $\sum$. Or, après la série des transformations que nous avons indiquées, l'entropie du système est

$$(M_1 + m_3 - m_1)\,S_1 + (M_2 + m_1 - m_2)\,S_2 + (M_3 + m_2 - m_3)\,S_3 .$$

Pour que l'entropie du système soit la même avant et après l'ensemble des transformations il faut donc que m_1, m_2, m_3 satisfassent à la relation

$$(16)\quad (m_3 - m_1)\,S_1 + (m_1 - m_2)\,S_2 + (m_2 - m_3)\,S_3 = 0$$

S'il en est ainsi, le point figuratif dans le plan **TOS** de l'état initial du système coïncide avec le point figuratif de l'état final. Or on peut satisfaire à la relation précédente par une infinité de valeurs de m_1, m_2, m_3 ; chaque ensemble convenable de ces valeurs correspondant à un état différent du système étudié et au même ensemble de valeurs $(T, \sum)$, un point du plan **TOS** représente une infinité d'état du système considéré.

Il en est ainsi parce que l'état du système étudié n'est pas défini uniquement par la connaissance des deux variables (T, S). Dans les cas particuliers où cette dernière condition est réalisée, un point du plan **TOS** correspond à un seul état du système et une courbe fermée dans le plan **TOS** représente un cycle fermé.

4. — **La représentation dans le plan TOS des propriétés d'un système exige que la masse de ce système reste constante dans toutes ses transformations.** — Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de faire une remarque importante sur la représentation dans le plan **TOS** des propriétés d'un système. Cette représentation suppose essentiellement que, *dans toutes ses transformations, le système étudié garde une*

masse constante. En effet, l'entropie d'un système est, comme nous l'avons vu, une fonction qui dépend uniquement de l'état du système et en particulier de sa masse.

Si, en deux états déterminés, le système n'a pas la même masse, les entropies correspondantes sont deux fonctions différentes et les points qui les représentent dans le plan **TOS** n'appartiennent pas à une même courbe. S'il en avait été ainsi pour les deux points **M** et **N** de la fig. 10, il nous eut été impossible de dire, comme nous l'avons fait plus haut, que la quantité de chaleur absorbée dans la transformation **MAA'N** est représentée par l'aire **MAA'NnmM**.

Il n'en est plus de même dans la représentation des propriétés d'un système dans le plan **POV**. Quand un système soumis à une pression normale et uniforme passe par une série déterminée de transformations d'un état dans lequel la pression a la valeur p_0 et le volume la valeur V_0 à un état dans lequel la pression a la valeur p_1 et le volume la valeur V_1, le travail produit (1) est représenté par l'aire $V_0p_0BDp_1V_1$ (*fig.* 12) que le système garde ou non une masse constante pendant la série des transformations représentées par les points de la courbe p_0BDp_1.

Le volume d'un système pris dans un certain état n'est pas en effet caractéristique de cet état ; on peut

1. Ce travail a en effet pour expression

$$\mathcal{T} = \int_{V_0}^{V_1} PdV \text{ (formule 4 ; chap. I ; p. 26).}$$

On voit facilement que ce travail est représenté par l'aire $V_0p_0BDp_1V_1$.

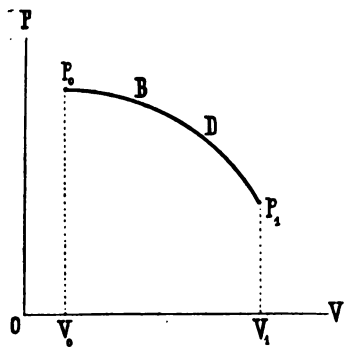


FIG. 12

sans changer son volume modifier la température du système, sa masse, ses propriétés physiques et chimiques.

Cette remarque a une grande importance dans l'application que l'on fait aux machines thermiques de la représentation en (**P'V**) ou de la représentation entropique.

Prenons une machine à vapeur. Pendant l'admission de la vapeur dans le cylindre la masse de cette vapeur varie constamment et cependant le travail produit pendant cette phase du fonctionnement est égal au produit de la pression de la vapeur (supposée constante) par la variation de volume de l'espace laissé libre derrière le piston ; ce travail peut, dans le plan **POV**, être représenté par l'aire d'un rectangle ayant pour hauteur la pression de la vapeur pendant l'admission et pour base la variation du volume derrière le piston. Mais il ne serait pas exact d'opérer d'une manière analogue dans la représentation entropique c'est-à-dire de relier par une courbe tracée dans le plan **TOS** les divers points obtenus en prenant à chaque instant l'entropie et la température de la masse de vapeur présente à cet instant dans le cylindre et de conclure de là que la quantité de chaleur absorbée est représentée par l'aire limitée d'une part par cette courbe et d'autre part par les ordonnées extrêmes et par l'axe sur lequel on repré-

sente les entropies (aire analogue à l'aire **MAA'NnmM** de la fig. 10). Pour faire cette représentation dans le plan **TOS** de la quantité de chaleur absorbée pendant l'admission par la masse de vapeur introduite dans le cylindre, il faut connaître à chaque instant de l'admission l'état de cette masse toute entière, aussi bien l'état de celle qui se trouve à l'instant considéré en dehors du cylindre que l'état de celle qui se trouve à ce même instant dans le cylindre.

5. — **Modifications Isothermiques. — Modifications Isentropiques.** — Dans le mode de représentation par le diagramme entropique, les modifications *Isothermiques* sont représentées par des droites parallèles à **OS**. Si la modification isothermique **AB** est réversible, la quantité de chaleur absorbée dans cette modification est égale à l'aire couverte de hachures du rectangle **ABbaA** (*fig.* 13).

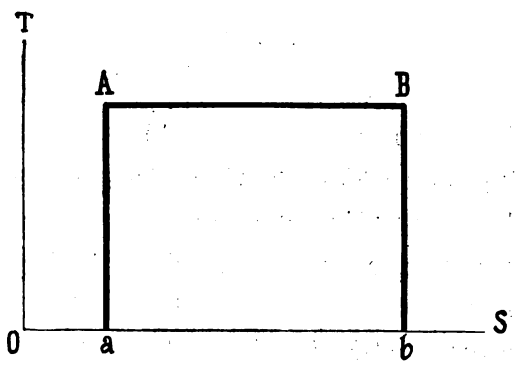


FIG. 13

Les modifications *Isentropiques* sont représentées par des droites parallèles à l'axe **OT**. Si les modifications isentropiques considérées sont réversibles, l'équation

$$dQ = TdS$$

où $dS = 0$ montrent qu'elles sont en même temps *adiabatiques* ; les droites parallèles à l'axe **OT** représentent des modifications adiabatiques réversibles.

6. — **Cycle de Carnot réversible.** — Il résulte immédiatement de là qu'un cycle de Carnot réversible est représenté dans le plan **TOS** par les quatre côtés d'un rectangle parallèle aux axes de coordonnées **OT**, **OS**, (*fig.* 14).

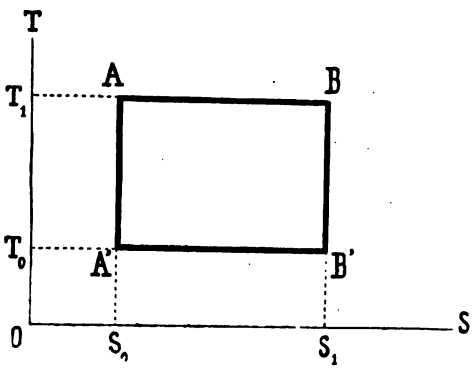


FIG. 14

L'aire ABS_1S_0A représente la quantité de chaleur *absorbée* durant la transformation isothermique réversible **AB** effectuée à la température T_1 ; l'aire $A'B'S_1S_0A'$ représente la valeur absolue de la quantité de chaleur *dégagée* durant la transformation isothermique réversible **B'A'** effectuée à la température T_0 inférieure à T_1 ; la différence de ces deux aires c'est-à-dire l'aire du rectangle **ABB'A'A** représente la quantité de chaleur transformée en travail. Sur cette figure on voit immédiatement que le *coefficient économique d'un cycle de Carnot réversible* a pour expression

$$\frac{\text{aire } ABB'A'A}{\text{aire } ABS_1S_0A} = \frac{(T_1 - T_0)(S_1 - S_0)}{T_1(S_1 - S_0)} = 1 - \frac{T_0}{T_1}$$

7. — **Cycle réversible quelconque inscrit dans un cycle de Carnot.** — Supposons qu'une machine fonctionne suivant un cycle réversible quelconque inscrit dans le cycle de Carnot comme l'est le cycle **ABCDA** dans le plan **TOS** (*fig* 15).

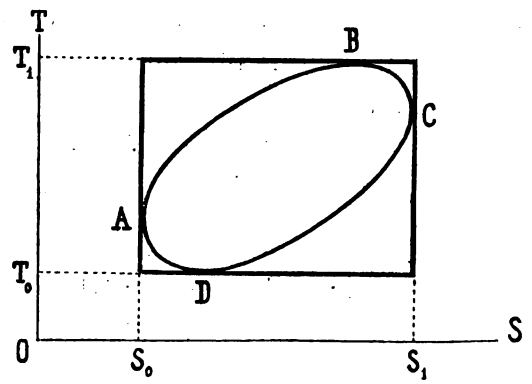


FIG. 15

La quantité de chaleur mise en jeu pendant le parcours **ABC** du cycle a pour expression

$$Q' = \int_{ABC} TdS$$

Cette quantité de chaleur Q'_1 représente de la chaleur *absorbée* puisque l'entropie va toujours en croissant le long de **ABC**, depuis la valeur S_0 jusqu'à la valeur S_1. La quantité de chaleur mise en jeu pendant le parcours **CDA** du cycle est de la chaleur *dégagée*. La valeur absolue de cette quantité de chaleur est

$$Q'_0 = \int_{ADC} TdS$$

Si on désigne par T'_1 une valeur de la température du système comprise entre la température absolue du système en **A** et la température T_1 de l'isotherme supérieure du cycle de Carnot circonscrit, on a l'égalité

$$Q'_1 = T'_1 (S_1 - S_0)$$

De même en désignant par T'_0 une température inférieure à T_1, mais supérieure à T_0 (c'est-à-dire comprise entre la température du système en **C** et la température de l'isotherme inférieure du cycle de Carnot), on a la relation

$$Q'_0 = T'_0 (S_1 - S_0)$$

La quantité de chaleur transformée en travail est alors égale à

$$Q'_1 - Q'_0 = (S_1 - S_0)(T'_1 - T'_0)$$

La quantité de chaleur absorbée est Q'_1 ; si cette quantité de chaleur est payée tout entière par l'industriel, le rendement thermique du cycle réversible **AB CDA** a pour expression

$$(17) \quad \frac{Q'_1 - Q'_0}{Q'_1} = \frac{T'_1 - T'_0}{T'_1} = 1 - \frac{T'_0}{T'_1}$$

Le rendement thermique du cycle de Carnot décrit entre les températures T_0 et T_1 a pour valeur : $1 - \frac{T_0}{T_1}$.

Or, on a l'inégalité

$$\frac{T'_0}{T'_1} > \frac{T_0}{T_1}$$

On a donc finalement l'inégalité

$$(18) \quad \frac{T'_0}{T'_1} < 1 - \frac{T_0}{T_1}$$

8. — **Dans quel sens faut-il entendre cette proposition : le cycle de Carnot réversible est un cycle de rendement maximum.** — L'inégalité (18) conduit immédiatement au théorème suivant : *Le rendement thermique du cycle* **ABCDA** *est moindre*

que le rendement du cycle de Carnot dans lequel il est inscrit.

Ce théorème n'est donc démontré que dans le cas où la quantité de chaleur absorbée le long de **ABC** est payée par l'industriel pour produire du travail. Si la quantité de chaleur absorbée et payée par l'industriel est inférieure à Q'_1, la conclusion n'est plus exacte.

Cette remarque montre dans quelles limites il est exact de dire : *Parmi tous les cycles réversibles décrits entre deux températures limites données, le cycle de Carnot réversible est un cycle de rendement maximum.*

CHAPITRE IV

L'Energie utilisable

I

Principe de la dissipation de la Force vive

1. — **Cycle non réversible. — Inégalité de Clausius.** — Le principe de Carnot-Clausius s'applique aux transformations réversibles des systèmes, mais les phénomènes naturels ne vérifient pas en général cette loi. Par une audacieuse et pénétrante intuition, Clausius a énoncé, au sujet des transformations qui se présentent dans la réalité, le théorème fondamental suivant.

La somme des transformations relatives à un cycle réalisable, non réversible, est forcément négative.

$$(1) \qquad \frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} + \ldots\ldots + \frac{Q_n}{T_n} < 0$$

Cette proposition demeure vraie pour un cycle formé en partie de modifications réversibles, en partie de modifications réalisables non réversibles.

2. — **Cycle Isothermique réel.** — Faisons une première application de cette inégalité.

Imaginons qu'un système décrive réellement un

cycle fermé et que, pendant le parcours de ce cycle la température absolue garde une valeur invariable **T**; le cycle considéré est alors un cycle *Isothermique réel,* pour lequel l'inégalité de Clausius prend la forme

$$\frac{Q}{T} < 0$$

en posant $Q = Q_0 + Q_1 + \ldots\ldots + Q_n$

Mais le facteur $\frac{1}{T}$ étant toujours positif, cette inégalité devient

(2) $$Q < 0$$

Lorsqu'un système parcourt un cycle Isothermique réel, il dégage plus de chaleur qu'il n'en absorbe.

Mais, d'autre part, si nous désignons par W_0 la force vive que possédait le système au moment où il a commencé à décrire le cycle, par W_1 la force vive qu'il posséde au moment où il achève ce cycle; par $\mathcal{C}_e$ le travail extérieur effectué par le système pendant le parcours du cycle, le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail donne l'égalité

(3) $$EQ - \mathcal{C}_e = W_1 - W_0$$

Si dans l'inégalité (2) nous portons la valeur de **Q** déduite de l'égalité (3), nous obtenons l'inégalité

(4) $$\mathcal{C}_e + W_1 - W_0 < 0$$

3. — **Impossibilité du mouvement perpétuel. Principe de la dissipation de la force vive.** — De cette inégalité (4) nous déduisons immédiatement la conséquence suivante.

Considérons un système qui garde une température

invariable et éprouve une modification qui le ramène à son état initial ; si le travail extérieur produit par le système pendant cette transformation est nul, l'inégalité précédente donne

$$W_1 - W_0 < 0 \tag{5}$$

De là on déduit ce théorème.

Un système de température invariable parcourt un cycle fermé ; si le travail total produit pendant le parcours de ce cycle est nul, le système repasse par son état initial avec une force vive inférieure à celle qu'il avait au départ.

En particulier supposons que le système admette *un potentiel externe* c'est-à-dire que le travail extérieur $\mathcal{C}_e$ produit quand le système passe de l'état **0** à **1** soit donné par l'égalité

$$\mathcal{C}_e = \Omega_1 - \Omega_0. \tag{6}$$

Ω_1 et Ω_0 ne dépendent que des propriétés du système dans les états **1** et **0**.

Si le système partant de l'état **0** y revient après une série de modifications on a l'égalité

$$\Omega_0 = \Omega_1$$

et, d'après l'égalité (6) le travail extérieur $\mathcal{C}_e$ est nul.

On peut donc énoncer la proposition suivante.

Lorsqu'un système dont la température est invariable et qui admet un potentiel externe est parti d'un certain état avec une certaine force vive et qu'il revient au même état, il y a toujours **perte** *de force vive.*

Prenons un corps soumis uniquement à l'action de la pesanteur, un fil à plomb par exemple ; il admet com-

me nous l'avons vu un potentiel externe. Dans l'état initial, il pend verticalement. Par un choc brusque, imprimons-lui une vitesse initiale et, partant, une force vive initiale. Laissons-le osciller et, au bout de quelque temps, observons-le de nouveau. Il pend verticalement. Il est revenu à son état initial, mais sa force vive est nulle.

Les théorèmes précédents expriment sous une forme précise *l'Impossibilité du mouvement perpétuel*, problème qui a été pendant longtemps l'objet des préoccupations des mécaniciens, comme le montre M. Duhem dans la savante préface qu'il a bien voulu écrire pour cet ouvrage.

Comme nous venons de le voir, il y a nécessairement **perte de force vive** et jamais **gain de force vive** lorsqu'un système de température invariable et qui admet un potentiel externe parcourt un cycle fermé. On exprime souvent ce fait de la manière suivante.

Lorsqu'un système de température invariable et qui admet un potentiel externe parcourt un cycle fermé, sa force vive se perd ou se **dissipe**.

Pour employer une expression qui est actuellement en vogue, nous donnons à ce théorème le nom de *Principe de la Dissipation de la force vive*.

Cette dénomination montre que la proposition précédente s'oppose à un théorème fondamental de la Mécanique dite rationnelle qui étudie les mouvements des corps sans tenir compte de leurs variations de température, de leurs changements d'état, etc. Ce théorème connu sous le nom de *Principe de la Co-*

servation de la force vive s'énonce de la manière suivante :

Lorsqu'un système qui admet un potentiel externe revient à son état initial, sa force vive est égale à celle qu'il avait au départ.

La comparaison des deux principes de la Conservation et de la Dissipation de la force vive met en évidence le fait suivant dont nous verrons plus loin toute l'importance.

Les mouvements naturels ne se soumettent pas à la loi de la conservation de la force vive ; ils s'en écartent ; *mais ils s'en écartent dans un sens déterminé, toujours le même.*

4. — **Des machines en régime permanent.** — Revenons à l'inégalité (4) et imaginons maintenant une *machine en régime permanent*, c'est-à-dire un système qui repasse périodiquement au même état et dont les diverses parties reprennent périodiquement la même vitesse, ce qui restitue au système la même force vive. Si la machine garde une température invariable, chacune de ces périodes constitue un cycle isothermique auquel convient en outre l'égalité $\mathbf{W_1 = W_0}$. L'inégalité (4) se transforme donc en l'inégalité

$$\mathfrak{C}_0 < \mathbf{0}. \tag{7}$$

Pour maintenir en régime permanent une machine de température invariable, il faut que le travail produit dans chaque période soit négatif.

Or, une telle machine ne saurait constituer un *moteur* ; un moteur, en effet, doit produire à chaque pé-

riode un travail positif. On voit donc que, tant qu'on a disposé seulement de machines à température constante, on n'a pas eu de véritables moteurs mais des *récepteurs* ; pour réaliser un moteur capable d'un régime permanent, il faut s'adresser à un système qui, au cours de chaque période, subisse des variations de température, il faut construire une *machine à feu*.

II

Transformations compensées et non compensées.

1. — **Définition de la Transformation compensée et de la transformation non compensée.** — Nous venons de voir que les mouvements naturels s'écartent des mouvements prévus par les lois de la Dynamique dans un sens qui est toujours le même. Mais cette sorte d'impulsion, toujours de même sens, donnée aux phénomènes naturels, ne se rencontre pas seulement dans l'étude des mouvements sensibles; on la retrouve lorsque les corps étudiés subissent des échauffements et des refroidissements, des compressions et des dilatations, des fusions, des vaporisations, des réactions chimiques, des électrisations, des aimantations.

C'est ce que vont nous montrer les considérations suivantes.

Considérons deux états **O** et **1** d'un système ; supposons que de l'état **O** à l'état **1**, on passe par une suite de modifications *non réversibles*, la somme des transformations qui correspondent à ces diverses modifications a pour valeur

$$e_0^1 = \frac{Q}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} + \ldots\ldots + \frac{Q_n}{T_n}.$$

Le système étant dans l'état **1**, on peut le ramener à l'état initial **O** par une *modification Réversible* ; la somme des transformations relative à cette modification sera égale en vertu du principe de Carnot-Clausius à

$$S_0 - S_1.$$

L'ensemble des deux modifications précédentes constitue un cycle formé en partie de modifications réalisables, en partie de modifications réversibles. En lui appliquant l'inégalité de Clausius on trouve

$$e_0^1 + S_0 - S_1 < 0$$

ou, en désignant par **P** une quantité essentiellement *positive*,

$$e_0^1 + S_0 - S_1 = -P$$

On a donc finalement la double égalité

$$(8) \quad e_0^1 = \frac{Q_0}{T_0} + \frac{Q_1}{T_1} + \ldots + \frac{Q_n}{T_n} = S_1 - S_0 - P.$$

Cette égalité se traduit par la proposition suivante.

Lorsqu'un système passe par une modification **réelle** *d'un état* **O** *à un état* **1**, *la somme des valeurs de transformation de cette modification est toujours inférieure à la variation correspondante* $(S_1 - S_0)$ *de l'entropie.*

La somme des transformations qui correspondent à une modification non réversible se compose donc essentiellement de deux parties : la différence $(S_1 - S_0)$ et la quantité $(-P)$.

La première partie $(S_1 - S_0)$ ne dépend que de l'état initial **O** et de l'état final **1** du système ; elle garde la même valeur pour toutes les modifications réalisables qui font passer le système de l'état initial **O** à l'état final **1** ; elle change de signe sans changer de valeur absolue lorsqu'on considère une modification réalisable ramenant le système de l'état **1** à l'état **O** ; elle s'annule lorsque le système parcourt un cycle fermé, ce qui montre que dans le parcours de ce cycle une variation de $(S_1 - S_0)$ est accompagnée d'une variation égale et de signe contraire. De là le nom de *Partie Compensée de la transformation* ou de *Transformation Compensée* qui lui a été donné par Clausius.

A l'inverse de la quantité précédente, la quantité $(-P)$ dépend non seulement de l'état initial **O** et de l'état final **1**, mais encore de toutes les particularités de la modification qui a mené le système du premier état au deuxième. En revanche, son signe est entièrement déterminé ; cette quantité est toujours *négative*. Clausius la nomme *la Partie non Compensée de la transformation ou la Transformation non Compensée*.

2. — **Principe de l'accroissement de l'entropie d'un système isolé.** — Imaginons qu'un système matériel soit absolument isolé dans l'espace ; autour de lui il n'y a rien, ni matière pondérable, ni éther ;

rien ne peut lui fournir de la chaleur, rien ne peut lui en enlever.

Ce système éprouve une certaine modification qui le fait passer de l'état **0** à l'état **1**. Comme il ne peut ni dégager ni absorber de la chaleur, chacune des quantités $Q_0, Q_1 \ldots, Q_n$ est égale à zéro.

Donc, lorsqu'un système isolé subit une modification réelle, la valeur de transformation de cette modification est nulle, c'est-à-dire que l'on a l'égalité

$$e_0^1 = 0$$

L'égalité (8) donne alors:

$$S_1 - S_0 = P$$

Or **P** est une quantité essentiellement positive; on a donc l'inégalité

$$S_1 > S_0 \qquad (9)$$

La modification considérée fait donc certainement croître l'entropie du système isolé.

D'autre part, nous avons vu qu'une telle modification laissait invariable l'énergie totale $(EU + W)$ du système.

Nous sommes donc conduits à l'énoncé suivant qui a été donné par Clausius:

Si l'on considère un système absolument isolé dans l'espace, toute modification réelle de ce système présente les deux caractères suivants:

1° *Elle laisse constante son énergie totale;*

2° *Elle fait croître son entropie.*

Adoptant l'idée émise par W. Thomson de considérer l'Univers comme un système isolé, Clausius avait

énoncé cette seconde partie de la proposition précédente sous la forme suivante qui l'a rendue célèbre.

L'entropie de l'Univers croît sans cesse.

3. — **Travail compensé et travail non compensé en une modification isothermique.** — Appliquons la relation au cas d'une modification *isothermique*. Durant cette modification, on a les égalités

$$T_0 = T_1 = T_2 = \ldots\ldots = T_n = T$$

D'autre part appelons Q la somme

$$Q = Q_0 + Q_1 + Q_2 + \ldots\ldots + Q_n$$

L'égalité (8) devient

$$Q = T(S_1 - S_0) - TP \qquad (10)$$

Le premier membre de cette égalité étant une quantité de chaleur, il en est de même de chacun des deux termes qui composent le second membre. Il est naturel d'appeler le premier

$$T(S_1 - S_0)$$

la *Quantité de chaleur Compensée* qui est absorbée dans la modification isothermique considérée ; et le second

$$(-TP)$$

la Quantité de chaleur non Compensée qui est absorbée dans la même modification.

Chacune de ces deux quantités de chaleur possède le même caractère remarquable que la transformation qui lui correspond.

La quantité de chaleur compensée dans une modification isothermique *ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système* et point des états intermé-

diaires ou du chemin suivi pour passer de cet état initial à cet état final. Elle est d'ailleurs nulle lorsque le système parcourt un cycle fermé.

La quantité de chaleur non compensée est *essentiellement négative* c'est-à-dire qu'elle représente de la chaleur dégagée, si la modification isothermique considérée est réalisable ; elle est *nulle si la modification est réversible.*

Multiplions les deux membres de l'égalité (10) par l'équivalent mécanique de la chaleur **E**. Cette égalité devient

$$(11) \qquad EQ = ET(S_1 - S_0) - ETP$$

Le premier membre de cette égalité est une grandeur de la même espèce qu'un travail ; il en est de même de chacun des termes qui composent le second membre. Nous donnons au premier

$$\Theta = ET(S_1 - S_0)$$

le nom de *Travail Compensé* effectué par le système durant la modification isothermique considérée ; et au second

$$\tau = -ETP$$

le nom de *Travail non Compensé* effectué durant la même modification isothermique.

Chacun de ces deux travaux présente naturellement les mêmes caractères que la quantité de chaleur à laquelle il est équivalent.

On peut donc énoncer cette proposition.

Toute modification isothermique réelle engendre un

travail non compensé négatif ; ce travail est nul si la modification isothermique est réversible.

Remarque. — L'égalité (10) conduit immédiatement à la remarque suivante.

La représentation par une aire tracée dans le plan **TOS** de la différence $\mathbf{T(S_1 - S_0)}$ c'est-à-dire la surface du rectangle ayant pour côté **T** et pour base $\mathbf{(S_1 - S_0)}$ est *supérieure de la quantité* **TP** à la quantité de chaleur **Q** absorbée durant la transformation considérée.

Il résulte immédiatement de là que la représentation graphique de la quantité de chaleur absorbée dans une modification *réelle* ne peut être *en général* celle que nous avons indiquée plus haut en étudiant le diagramme entropique. L'aire **mMAA'Nnm** de la *fig.* 10 est *supérieure* à la quantité de chaleur absorbée dans la modification **MAA'N** quand celle-ci est *réelle.*

8. — **Expression du travail non compensé accompli dans une modification isothermique.** — Considérons une modification isothermique réelle effectuée à la température **T** et durant laquelle le système absorbe une quantité de chaleur **Q**. Le principe de l'équivalence donne

$$\mathbf{EQ - \mathcal{C}_e = W_1 - W_0 + E(U_1 - U_0)}$$

En portant dans cette équation la valeur de **Q** tirée de l'équation (11), on obtient l'égalité suivante

$$(12) \quad \tau = -\mathbf{ETP} = \mathcal{C}_e + \mathbf{W_1 - W_0} + \mathbf{E(U_1 - TS_1) - E(U_0 - TS_0)}$$

Posons

$$\mathcal{F} = E(U - TS)$$

l'équation (12) devient

$$(13) \qquad \tau = \mathcal{C}_e + W_1 - W_0 + \mathcal{F}_1 - \mathcal{F}_0$$

La grandeur $\mathcal{F}$ que nous venons d'introduire jouit des mêmes propriétés que les grandeurs **U** (Energie interne), **S** (entropie).

La fonction $\mathcal{F}$ ne dépend que de l'état dans lequel se trouve le système à un instant donné.

5. — **Quand un système parcourt un cycle isothermique réel le travail non compensé est égal au travail des résistances passives.** — Appliquons l'égalité (13) à un système qui parcourt un cycle isothermique réel. Si dans cette égalité on fait $\mathcal{F}_1 - \mathcal{F}_0 = 0$, elle se transforme en la suivante

$$(14) \qquad \tau = \mathcal{C}_e + W_1 - W_0$$

Le travail non compensé étant négatif, l'égalité précédente conduit à l'inégalité

$$(15) \qquad \mathcal{C}_e + W_1 - W_0 < 0$$

Le travail représenté par la somme $[\mathcal{C}_e + W_1 - W_0]$ est un travail *résistant*.

Supposons que le système admette un potentiel externe, le travail $\mathcal{C}_e$ a pour expression

$$\mathcal{C}_e = \Omega_1 - \Omega_0$$

Or ce travail est nul lorsque le système revient, comme dans le cas actuel, à son état initial.

On a donc dans ce cas

$$W_1 - W_0 < 0$$

La force vive du système diminue. L'effet des actions résistantes dont le travail a pour expression $[\mathcal{C}_e + W_1 - W_0]$ est donc de tendre à ramener le système à l'état de repos ; ces actions sont *retardatrices*.

De là le nom de *Résistances passives* donné à ces actions telles que le travail accompli durant le parcours d'un cycle isothermique réel a pour valeur $\mathcal{C}_e + W_1 - W_0$.

On peut donc énoncer la proposition suivante :

Le travail non compensé produit par un système qui parcourt un cycle isothermique réel est égal au travail des résistances passives.

6. — **Extension du théorème précédent au cas d'une modification isothermique ouverte.** — Le théorème précédent s'étend au cas où le système étudié éprouve une transformation ouverte isothermique le conduisant d'un état initial **0** à un final **1**.

Supposons que le système admette un potentiel externe Ω, c'est-à-dire que nous ayons l'égalité

$$\mathcal{C}_e = \Omega_1 - \Omega_0$$

L'égalité (13) s'écrit alors

$$\tau = (\mathcal{I}_1 + W_1 + \mathcal{F}_1) - (\Omega_0 + W_0 + \mathcal{F}_0)$$

On déduit de là

$$(16)\quad W_1 - W_0 = (\Omega_0 + \mathcal{F}_0) - (\Omega_1 + \mathcal{F}_1) + \tau$$

Si, durant la modification isothermique qui conduit ce système de l'état initial **0** à l'état final **1**, le travail non compensé τ était nul, la force vive du

système subirait une augmentation $(W'_1 - W'_0)$ donnée par la relation

$$W'_1 - W'_0 = (\Omega_0 + \mathcal{F}_0) - (\Omega_1 + \mathcal{F}_1)$$

Comme le travail non compensé τ est négatif, on a l'inégalité

$$(17) \qquad W_1 - W_0 < W'_1 - W'_0$$

Considérons une modification isothermique réelle conduisant le système d'un état initial **0** à un état final **1** ; soit τ le travail non compensé produit pendant cette transformation. La variation de la force vive du système pendant la modification considérée est toujours plus petite que la variation que subirait la force vive du même système si le travail non compensé produit était nul.

On voit donc que les actions qui effectuent un travail égal au travail non compensé τ ont pour effet de diminuer la force vive acquise par le système pendant la modification isothermique considérée.

Ce sont des actions retardatrices, des résistances passives.

On peut donc énoncer la proposition suivante qui est l'extension du théorème précédent au cas d'une modification isothermique ouverte.

Le travail non compensé produit par un système qui éprouve une modification isothermique quelconque est égal au travail des résistances passives durant cette transformation.

7. — Extension du théorème précèdent au cas où un système dont tous les points sont à la même

température éprouve une modification quelconque. — Considérons une modification infiniment petite, pendant laquelle le système a une température uniforme égale à T ; nous pouvons considérer le travail non compensé d_τ produit pendant cette modification. Ce travail non compensé est d'après le théorème précédent égal au travail effectué par les résistances passives pendant la modification infiniment petite considérée.

Une transformation finie d'un système peut être divisée en une série $1, 2, \ldots, n$ de modifications infiniment petites. Pendant toutes ces modifications le système a en tous ses points la même température variable d'une modification à l'autre ; durant la modification 1, il a la température T_1 ; durant la modification 2, il a la température T_2, ... Le travail non compensé d_{τ_1} produit par le système qui subit la modification 1 est égal au travail des résistances passives pendant cette modification ; de même le travail non compensé d_{τ_2} produit par le système durant la modification 2 est égal au travail des résistances passives ; etc ..... Le travail non compensé total

$$d_{\tau_1} + d_{\tau_2} + \ldots\ldots + d_{\tau_n}$$

effectué durant la modification *finie* est donc égal au travail des résistances passives pendant cette modification.

D'où cette proposition :

Pourvu qu'un système ait à chaque instant une température uniforme, le travail non compensé produit pendant une modification réelle quelconque est égal

au travail effectué par les résistances passives durant cette modification.

Soit **dQ** la quantité de chaleur absorbée par le système dans une modification infiniment petite pendant laquelle le système a la température **T**. L'application à cette modification de l'égalité (10) donne la relation

$$(18) \qquad \frac{dQ}{T} = dS - dP = dS - \frac{1}{E}\frac{d\tau}{T}$$

$d\tau$, désignant le travail des résistances passives durant la modification infiniment petite considérée.

Si une modification réelle quelconque pendant laquelle le système a, à chaque instant, une température uniforme, conduit ce système d'un état initial **O** à un état final **1**, on peut écrire l'égalité

$$(19) \qquad \int_0^1 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_0 - \frac{1}{E}\int_0^1 \frac{d\tau}{T}$$

Cette égalité nous montre que la transformation non compensée $(-P)$ a pour expression :

$$(20) \qquad -P = \frac{1}{E}\int_0^1 \frac{d\tau}{T}$$

Elle ne contient que le terme relatif au travail des résistances passives.

Remarque. — La formule doit être complétée lorsqu'il s'agit d'un système dont la température à chaque instant n'est pas uniforme et qui est tel que la chaleur peut passer par conductibilité d'une partie à l'autre du système. Dans ce cas la transformation non compensée est la somme du terme relatif au travail des résistances passives et d'un terme complémentaire négatif $-C$

dont l'expression est donnée par la théorie de la conductibilité de la chaleur. On a donc, dans ce cas, l'expression suivante de la transformation non compensée.

$$(21) \qquad -P = -\frac{1}{E}\int_0^t \frac{d\tau}{T} - C$$

Dans ce qui va suivre, nous supposerons toujours que le système a toujours une température uniforme, c'est-à-dire que le terme **C** est nul.

8. — **Actions de viscosité et de frottement.** — Après avoir introduit la notion de résistance passive et montré comment cette notion se relie à celle de transformation non compensée, il resterait à déterminer quelle est l'expression de ces résistances en fonction des lois du mouvement des systèmes, en particulier à montrer de quelles manières elles dépendent des vitesses de ces systèmes.

Ces relations ont été établies par les mécaniciens au moyen d'hypothèses dont l'exposé dépasserait les limites de cet ouvrage. Nous nous contenterons de dire que ces hypothèses sont de deux sortes correspondant à deux catégories d'actions qui ont été désignées les unes, sous le nom *d'actions de viscosité,* les autres sous le nom *d'actions de frottement.* Les relations qui se déduisent de ces deux catégories d'hypothèses ont elles-mêmes deux formes distinctes suivant qu'il s'agit de représenter les actions de viscosité ou celles de frottement ; dans le premier cas, elles sont telles que l'action de viscosité s'annule en même temps que la vitesse;

dans le second cas, elles sont choisies de telle manière que l'action de frottement tende vers une valeur positive quand la vitesse tend vers zéro (1).

9. — **L'égalité de Clausius s'applique aux modifications réelles d'un système lorsque le travail des actions de viscosité et de frottement est négligeable.** — Considérons un système dont la température est invariable et qui éprouve une série de modifications constituant un cycle fermé. Le travail des actions de viscosité et de frottement est donné par la relation

$$\tau = \mathcal{C}_e + W_1 - W_0$$

Si le travail τ est négligeable, cette égalité devient

$$\mathcal{C}_e = W_0 - W_1$$

Or cette équation est l'équation des forces vives telles qu'on l'écrit en Mécanique rationnelle lorsqu'on étudie le mouvement d'un Solide invariable. Les équations de la Mécanique rationnelle supposent donc essentiellement que l'on néglige dans l'étude du mouvement d'un système le travail des résistances passives.

---

1. On trouvera le développement de la Dynamique des Systèmes en tenant compte des actions de viscosité et de frottement dans les ouvrages suivants :

P. Duhem. — Théorie thermodynamique de la viscosité, du frottement et des faux équilibres chimiques.

(Mémoires de la Société des Sciences Physiques et Naturelles de Bordeaux. 5e série, tome II. 1896) — Recherches sur l'Hydrodynamique, 4e partie. (Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse, 2e série V. 1903). — Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique, Livre II ; t. I. Paris 1897. — Thermodynamique et chimie, leçons élémentaires à l'usage des chimistes ; leçons XVIII, XIX et XX ; Paris, 1902.

La Statique générale et la Dynamique générale. (Revue générale des Sciences. 14e année p. 357. 15 avril 1903).

Les branches aberrantes de la Thermodynamique (Revue générale des Sciences. 14e année p. 416. 30 avril 1903).

Librairie ALEXANDRE GRATIER & JULES REY, Editeurs
Grande-Rue, 23 — GRENOBLE

BIBLIOTHÈQUE de L'ÉLÈVE-INGENIEUR

Divisée en 5 sections :

Mathématiques, Mécanique, Physique industrielle, Electricité industrielle, Economie industrielle

RECUEIL

DE

Notions fondamentales, théoriques et pratiques

SUR LES SCIENCES APPLIQUÉES

Collection de 70 petits volumes, grand in-8°, d'environ 150 pages avec figures

Publiée par J. PIONCHON

Directeur de l'Institut Electrotechnique de l'Université de Grenoble.

Du vaste champ des connaissances humaines chaque étudiant doit extraire, pour les ajouter à un fonds commun de notions générales, une foule de notions particulières dont il aura plus spécialement et plus fréquemment à faire usage suivant les exigences de la profession à laquelle il se destine. S'il est bon qu'il ait des clartés de tout, il est surtout nécessaire qu'il ait, sur certains points essentiels, des connaissances précises et solidement établies qui, de même que les instruments de travail d'un ouvrier, restent constamment dans le champ de sa vision, à la portée pour ainsi dire continuelle de la pensée qui doit les mettre en œuvre.

Ce bagage de connaissances utiles, et en quelque sorte professionnelles, tout homme pratique, soucieux de parvenir à la maîtrise en son art doit s'efforcer de l'accroître sans cesse, mettant à profit pour cela le temps, l'expérience, les progrès continuels de la science. Mais c'est là une œuvre qu'il est plus aisé de continuer une fois qu'elle est entreprise que de commencer. Pour la commencer bien, il faut, avec ordre et méthode, établir un plan, tracer des cadres et avoir déjà pour cela une connaissance assez étendue de la tâche à accomplir et plus d'expérience que n'en peut posséder un simple débutant dans la carrière dont il s'agit.

Ayant à diriger les premières études de jeunes élèves-ingénieurs, j'ai senti vivement pour eux le besoin de cadres préparés d'avance pour faciliter et orienter leurs efforts en vue de l'acquisition de leur savoir professionnel. Aussi, ai-je voulu, pour chacune des catégories de connaissances spéciales qui m'ont paru devoir leur être utiles, leur présenter des *notions fondamentales théoriques et pratiques* constituant les bases sur

squelles ils pourraient édifier ensuite leur œuvre personnelle.

Telle est l'idée mère de la collection de petits opuscules que j'ai entrepris de faire paraître, en m'aidant du concours de quelques personnes convaincues comme moi de l'utilité de cette œuvre, sous le titre général de *Bibliothèque de l'Elève-Ingénieur*, indiquant bien le caractère à la fois élémentaire et pratique qu'elle me paraît devoir présenter.

Les opuscules répondant à ce programme devront naturellement être brefs afin de ne contenir sur chaque sujet que les notions essentielles, nettement mises en relief, car l'ordre dans les idées, le sentiment de la coordination logique des faits sont les qualités d'esprit qui manquent le plus aux jeunes gens et qu'il est le plus nécessaire de leur inculquer à leurs débuts. Aller droit au but pratique visé ; ne dire que l'essentiel, ce qui doit rester ancré définitivement dans l'esprit et assurer une application correcte des principes ; laisser aux traités de science pure, toutes les fois qu'elles entraîneraient à des longueurs, la justification minutieuse des formules énoncées et la démonstration détaillée des théorèmes invoqués, telle est la règle qui contiendra dans de justes limites l'exposé de chaque question. Notre tâche sera remplie si nous avons mis, en définitive, le jeune ingénieur en état de concevoir clairement les grandeurs dont il aura à s'occuper, d'en effectuer exactement la désignation numérique, d'en réaliser avec précision la détermination expérimentale, enfin de bien préparer et d'exécuter correctement les calculs numériques exigés par l'application des formules dont il aura à se servir (1).

J. PIONCHON,

Directeur de l'Institut électrotechnique de l'Université de Grenoble.

La collection comprendra cinq sections, une section *mathématique*, une section *mécanique*, une section *physique*, une section *électrique* et une section *économique*, contenant respectivement les rudiments des sujets suivants (1) :

1re SECTION. — **(Mathématiques)**

Calculs Numériques.
Calculs Algébriques.
Analyse Infinitésimale.
Grandeurs Géométriques.
Trigonométrie.
Géométrie vectorielle.
Mesures de longueurs.
Mesures d'angles.
Mesures de surfaces.
Mesures de volumes.
Dessin géométrique.
Nomographie.
Topométrie.
Topographie.

1. Comme dans toutes les publications de ce genre, l'ordre d'apparition des volumes ne sera pas nécessairement celui de leur classification méthodique, mais bien celui qu'imposeront les conditions mêmes de leur préparation et notamment leur degré plus ou moins grand d'urgence et d'opportunité.

2me SECTION. — (Mécanique)

Grandeurs mécaniques.
Mesures de vitesses.
Mesures de forces.
Mesures de puissances.
Mesures de pressions.
Frottement.
Résistance des matériaux,
Statique graphique.
Machines simples.
Organes de machines.
Appareils de levage.
Traction des véhicules.
Corps tournants.
Transmissions de mouvements.

3me SECTION. — (Physique industrielle)

Hydrostatique.
Hydrodynamique.
Hydraulique.
Moteurs hydrauliques.
Pneumatique.
Thermométrie.
Calorimétrie
Production industrielle de la chaleur.
Thermodynamique.
Moteurs à vapeur.
Moteurs à gaz.
Machines frigorifiques.
Sources de lumière.
Photométrie.
Eclairage.

4me SECTION. — (Electricité industrielle) (1)

Electrostatique.
Magnétisme.
Electromagnétisme.
Electrocinétique.
Electrothermie.
Electrochimie.
Induction magnétique.
Induction.
Electroénergétique.
Compteurs électriques.
Distribution de l'énergie électrique.
Canalisation électrique.
Machines dynamo-électriques
Accumulateurs.
Moteurs à courants continus.
Alternateurs.
Courants alternatifs
Moteurs à courants alternatifs.
Traction électrique.
Eclairage électrique.
Transport électrique de l'énergie.

5me SECTION. — (Economie industrielle)

Comptabilité générale.
Science financière.
Législation industrielle.
Projets d'installations d'usines.
Entreprises industrielles.
Administration industrielle.
Statistique industrielle.
Expertises industrielles.

---

1. Cette section, mentionnée ici pour l'ordre, sera provisoirement suppléée par les *Leçons d'Electricité industrielle*, par J. Pionchon, en cours de publication à la même librairie.

Considérons maintenant un système dont tous les points sont à chaque instant à une même température qui subit une modification le conduisant de l'état **0** à l'état **1**. Si **dQ** est la quantité de chaleur absorbée dans une transformation élémentaire faisant partie de la modification finie que nous étudions, nous avons l'égalité (19)

$$\int_0^1 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_0 - \frac{1}{E}\int_0^1 \frac{d\tau}{T}$$

Si le travail des actions de frottement et de viscosité est négligeable, cette équation devient

$$\int_0^1 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_0$$

Or cette égalité est identique à l'égalité de Clausius que nous avons écrite pour toute modification réversible conduisant un système d'un état initial **0** à un état final **1**.

On peut donc énoncer la proposition suivante.

L'égalité de Clausius n'est pas seulement applicable aux modifications réversibles d'un système ; elle est encore vraie pour les modifications réelles de ce système à la condition que pendant ces modifications le travail des actions de viscosité et de frottement puisse être considéré comme négligeable.

En d'autres termes, si dans l'étude du mouvement et des transformations d'un système ayant à chaque instant une température uniforme, on néglige comme première approximation le travail des actions de viscosité et de frottement, on peut appliquer à ce système

l'égalité de Clausius et les théorèmes qui s'en déduisent immédiatement. *En particulier, on peut représenter au moyen du diagramme entropique, la quantité de chaleur absorbée dans une modification réelle du système étudié.*

10. — **Importance de ce théorème au point de vue de l'application de la Thermodynamique aux machines thermiques.** — Le théorème que nous venons d'énoncer a une importance capitale au point de vue de l'application de la Thermodynamique aux machines thermiques. En effet, dans une machine à vapeur, par exemple, le fluide qui évolue subit des transformations (condensations et vaporisations) ; ses diverses parties possèdent des forces vives qui atteignent de grandes valeurs dans les machines à grandes vitesses actuellement si employées dans l'industrie. Dans les transformations d'un tel système, le travail des actions de viscosité et de frottement n'est assurément pas négligeable ; la vapeur entre dans le cylindre par des orifices sur les parois desquels le frottement est appréciable, c'est ce que l'on appelle le *laminage à l'admission* ; au moment où on coupe brusquement la détente, la vapeur se précipite dans le tuyau d'échappement avec une vitesse considérable et les frottements qui en résultent atteignent certainement de grandes valeurs.

On peut tenir compte de l'influence de ces résistances passives en appliquant à chaque phase du fonctionnement de la machine les équations complètes que nous avons indiquées plus haut ; c'est ce qu'a

fait M. Jouguet (1) en montrant l'influence sur les aires des diagrammes des actions de viscosité et de frottement durant l'admission et durant l'échappement. Mais le plus souvent on se borne comme première approximation à négliger le travail des résistances passives dont la valeur est mal connue; le théorème démontré plus haut montre alors qu'il est permis d'appliquer en toute rigueur aux transformations de la vapeur en mouvement l'égalité de Clausius et les théorèmes que jusqu'ici nous n'avions considérés comme vrais que pour les modifications réversibles.

Toutefois il convient de remarquer qu'il y a des cas où une telle approximation n'est pas permise ; c'est ce qui arrive par exemple lorsqu'on étudie les réactions explosives qui se produisent dans un moteur à gaz ; l'application à ces transformations de l'égalité de Clausius conduit à trouver pour le rendement de la machine des valeurs souvent éloignées de la vérité. Cette application fautive de la théorie peut alors conduire à des résultats déplorables au point de vue de la pratique de l'industrie.

Nous nous proposons de développer maintenant quelques-unes des conséquences des équations qui sont applicables aux modifications réelles des systèmes en tenant compte des actions des résistances passives.

---

1. *Jouguet*. Sur les méthodes qui permettent de représenter le fonctionnement thermique des machines à vapeur (Comptes rendus mensuels des réunions de la Société de l'Industrie minérale. Juin 1903. — District de Saint-Etienne; réunion du 9 mai 1903).

III

Principes de la dissipation de l'énergie utilisable et de l'accroissement de l'Entropie.

1. — **Energie utilisable ou Energie libre.** — Lorsqu'on assemble des corps et qu'on les assujettit à subir des modifications qui, de leur ensemble, forment un *moteur*, on peut se proposer d'en tirer deux sortes d'effets. On peut leur demander de produire du travail ; à une grue ou à un ascenseur on demande d'élever une charge pesante. On peut leur demander d'accroître la force vive d'une partie du système ; on emploie un arc ou un canon à lancer un projectile. De même un système qui subit une réaction chimique peut produire du travail ; cette réaction peut d'ailleurs être employée à accroître la force vive d'une partie du système, comme lorsque la réaction est explosive.

D'une manière générale, si l'on utilise la modification comme source de puissance motrice, on peut dire que *son effet utilisable ou l'effet mécanique utile* qu'elle peut produire lorsque le système passe de l'état **0** à l'état **1** a pour expression

$$\eta = \mathfrak{T}_e + \mathbf{W}_1 - \mathbf{W}_0$$

Considérons en particulier l'*effet utilisable d'une modification isothermique.*

L'égalité (13) donne en désignant par η_τ l'*effet utili-*

sable de la modification isothermique produite à la température **T**

$$\tau = \eta_T + \mathcal{F}_1 - \mathcal{F}_0$$

ou

$$\eta_T = \mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1 + \tau \qquad (22)$$

Or le travail non compensé τ est en général *négatif* pour les modifications isothermiques réelles ; il est *nul* pour les modifications isothermiques réversibles et pour les modifications isothermiques réelles des systèmes dans lesquels le travail des actions de viscosité et de frottement est négligeable.

On a donc toujours

$$\eta_T < \mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1 \qquad (23)$$

Si l'on considère toutes les modifications isothermiques **réelles** *susceptibles de faire passer un système d'un état initial* **0** *à un état final* **1**, *l'effet mécanique utile produit par le système durant ces modifications est en général* **inférieur** *à la diminution* $(\mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1)$ *qu'éprouve la grandeur* $\mathcal{F}$ *lorsque le système passe de l'état* **0** *à l'état* **1**.

Cet effet mécanique utile ne devient **égal** *à la différence* $(\mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1)$ *que dans les deux cas suivants :*

1° Lorsque les modifications **isothermiques** *considérées sont* **réversibles** ;

2° Lorsque ces modifications **isothermiques** *étant* **réelles,** *le travail des actions de viscosité et de frottement est nul ou négligeable.*

En d'autres termes, *la différence* $(\mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1)$ *est*, pour un système donné, la **limite supérieure** *de l'effet méca-*

nique utile que l'on peut produire au moyen de ce système quand il éprouve une modification isothermique le conduisant d'un état initial **0** *à un état final* **1**.

De là le nom d'*Energie utilisable* (available Energy) ou d'*Energie libre* (freie Energie) donné à la grandeur $\mathcal{F}$ par Gibbs, Maxwell, Helmholz. Il convient d'ailleurs de remarquer que cette dénomination n'est peut-être pas bien choisie ; en effet, la grandeur $\mathcal{F}$ ne joue le rôle d'énergie utilisable que pour les modifications isothermiques. Pour les modifications adiabatiques, le rôle d'énergie utilisable est joué par l'énergie interne du système.

2. — **Principe de la dissipation de l'énergie utilisable.** — Considérons une modification isothermique réelle conduisant un système d'un état initial **0** à un état final **1**. L'énergie utilisable $(\mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1)$ ne peut en général être entièrement transformée en travail mécanique utile. Une partie n'est pas utilisée, est perdue, et cette portion est égale en valeur absolue à la différence

$$(\mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1) - \eta_T = -\tau$$

Nous donnerons à cette différence le nom d'**énergie utilisable dissipée** dans la modification isothermique étudiée.

Si l'on considère toutes les modifications isothermiques réelles susceptibles de faire passer un système d'un état initial **0** *à un état final* **1**, *il y a en général dans toutes ces modifications une quantité d'énergie utilisable dissipée qui est égale au travail non compensé*

changé de signe ou au travail changé de signe des actions de viscosité et de frottement.

Nous désignerons cette proposition sous le nom de *Principe de la dissipation de l'énergie utilisable.*

Il n'y a pas dissipation de l'énergie utilisable dans les modifications isothermiques réversibles, ni dans les modifications réelles des systèmes pour lesquelles le travail des actions de viscosité et de frottement est nul ou négligeable.

3. — **L'effet mécanique utile produit par une réaction isothermique peut être supérieur au produit de l'équivalent mécanique de la chaleur par la variation de l'énergie interne du système pendant la modification considérée.** — Si l'effet mécanique utile produit dans une modification isothermique conduisant un système d'un état initial **0** à un état final **1** *n'est jamais supérieur* à l'énergie utilisable $(\mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1)$, il peut cependant arriver que cet effet mécanique soit *inférieur*, *égal* ou *supérieur* à $\mathbf{E}(U_0 - U_1)$, U_0 et U_1 étant les énergies internes du système dans l'état **0** et dans l'état **1**. On a en effet, d'après la définition de $\mathcal{F}_0$ et de $\mathcal{F}_1$.

$$\mathbf{E}(U_0 - U_1) = \mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1 + \mathbf{ET}(S_0 - S_1)$$

Si, dans la modification isothermique considérée, la variation d'entropie $(S_0 - S_1)$ est *positive*, l'inégalité (23) montre que l'on a certainement

$$\eta_T < \mathbf{E}(U_0 - U_1)$$

Si, au contraire, dans la modification isothermique

considérée, la variation d'entropie $(S_0 - S_1)$ est *négative*, l'égalité

$$\eta_T = E\,(U_0 - U_1)$$

et l'inégalité

$$\eta_T > E\,(U_0 - U_1)$$

ne sont pas incompatibles avec l'inégalité (23).

Nous verrons plus loin en étudiant les phénomènes dont une pile est le siège des exemples de ces divers cas.

4. — **Effet mécanique utile d'une modification adiabatique.** — Désignons pour une modification adiabatique par η_Q l'effet mécanique utile de cette modification. Si cette modification fait passer le système de l'état initial **0** à l'état final **1**, le principe de l'équivalence donne, en remarquant que la quantité de chaleur absorbée est nulle,

$$Q = 0$$

$$(24) \qquad 0 = \mathcal{E}_e + W_1 - W_0 + E\,(U_1 - U_0)$$

Or l'effet mécanique utile de la modification est

$$\eta_Q = \mathcal{E}_e + W_1 - W_0$$

L'égalité (24) s'écrit donc

$$(25) \qquad \eta_Q = E\,(U_0 - U_1)$$

L'effet mécanique utile d'une modification adiabatique s'obtient en multipliant par l'équivalent mécanique de la chaleur la diminution que subit l'énergie interne du système pendant cette modification.

Cette règle est, on le voit, très différente de celle que l'on obtient pour une modification isothermique.

Alors que l'effet mécanique utile produit par celle-ci peut être inférieur, égal ou supérieur au produit de l'équivalent mécanique de la chaleur par la diminution de l'énergie interne pendant la modification considérée, l'effet mécanique utile produit par une modification adiabatique conduisant le système du même état initial au même état final est *toujours égal* à cette quantité de travail équivalente à la diminution de l'énergie interne.

5. — **Il n'y a pas dissipation d'énergie utilisable dans une modification adiabatique.** — Si nous faisons jouer à la quantité **EU** le rôle d'énergie utilisable dans une modification adiabatique, l'égalité (25) conduit à cette proposition :

Dans une modification adiabatique il n'y a jamais dissipation de l'énergie utilisable.

6. — **Principe de l'accroissement de l'entropie.** — Toutefois, pour une modification adiabatique, on peut énoncer un principe général si on considère la variation d'entropie qui se produit dans une telle modification réelle conduisant le système d'un état initial **0** à un état final **1**.

Si on prend la valeur de transformation pendant une modification conduisant un système de l'état **0** à l'état **1**, on a l'égalité

$$\int_1^0 \frac{dQ}{T} \; S_{=1} - S_0 - P$$

Or s'il s'agit d'une modification adiabatique, on a

$$\int_0^1 \frac{dQ}{T} = 0$$

et par suite, on peut écrire

(26) $$S_1 - S_0 = P$$

Or la quantité **P** est toujours positive.

Lorsqu'un système éprouve une modification adiabatique réelle le conduisant d'un état initial **0** *à un état final* **1**, *l'entropie du système va toujours en croissant.*

Telle est la proposition que l'on désigne sous le nom de *Principe de l'accroissement de l'entropie.*

7. — **Les deux principes de la dissipation de l'énergie utilisable et de l'accroissement de l'entropie ne sont que des cas particuliers d'un principe plus général.** — Toutes les conséquences que nous venons de déduire de l'inégalité de Clausius peuvent se résumer dans la proposition suivante :

Lorsqu'un système éprouve une modification quelconque le conduisant d'un état initial **0** *à un état final* **1**, *la transformation non compensée produite pendant la modification est toujours* **négative**.

De ce principe entièrement général découlent les deux principes de la dissipation de l'énergie utilisable et de l'accroissement de l'entropie ; le premier n'est applicable qu'à des modifications isothermiques, le second n'est vrai que pour les modifications adiabatiques. Il y a donc une distinction nettement tranchée entre les modifications isothermiques d'un système et ses modifications adiabatiques. Voyons mainte-

nant quelle relation il y a entre les effets mécaniques utiles produits dans ces deux sortes de modifications.

8. — **Relation entre les effets mécaniques utiles produits en deux modifications l'une isothermique, l'autre adiabatique.** — Supposons que la modification adiabatique considérée fasse passer le système d'un état **O** à un état **1** où il a *la même température* qu'en l'état **O**. Nous pourrons alors, du même état **O** au même état **1**, passer par une modification isothermique ; soit η_T l'effet mécanique utile de cette modification. Comparons les deux effets mécaniques utiles η_T et η_Q.

L'égalité (22)

$$\eta_T = \mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1 + \tau$$

donne, en remplaçant $\mathcal{F}$ par sa valeur,

$$\eta_T = \mathbf{E}\,(\mathbf{U}_0 - \mathbf{U}_1) - \mathbf{ET}\,(\mathbf{S}_0 - \mathbf{S}_1) + \tau$$

ou, en tenant compte de l'égalité (25) et de la définition du travail non compensé τ

$$\eta_T = \eta_Q - \mathbf{ET}\,(\mathbf{S}_0 - \mathbf{S}_1) - \mathbf{ETP}$$

Si on désigne par **Q** la quantité de chaleur absorbée dans la modification isothermique et si on tient compte de l'égalité (11), on trouve la relation

$$\eta_T - \eta_Q = \mathbf{EQ} \qquad (27)$$

Si l'on peut amener un système du même état initial au même état final d'une part, par une modification isothermique ; d'autre part, par une modification adiabatique, l'effet mécanique utile produit en celle-là surpasse l'effet mécanique utile produit en celle-ci

d'une quantité précisément équivalente à la quantité de chaleur dégagée en la modification isothermique.

Si la modification isothermique dégage de la chaleur ($\mathbf{Q < O}$) si, comme on dit, elle est *exothermique*, l'effet mécanique utile produit en la modification isothermique est inférieur à l'effet mécanique utile produit en la modification adiabatique. C'est l'inverse qui se produit lorsque la modification isothermique absorbe de la chaleur ($\mathbf{Q > O}$), lorsqu'elle est, comme on dit, *endothermique*.

De plus, l'effet mécanique utile η_Q produit en la modification adiabatique est encore inférieur à la limite $(\mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1)$ que ne peut dépasser l'effet mécanique η_T produit en la modification isothermique.

On a, en effet, d'après les définitions mêmes de η_Q, $\mathcal{F}_0$ et $\mathcal{F}_1$.

$$\eta_Q - (\mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1) = \mathbf{E}(U_0 - U_1) - \mathbf{E}(U_0 - TS_0) + \mathbf{E}(U_1 - TS_1)$$

ou bien

$$\eta_Q - (\mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1) = \mathbf{ET}\,(S_0 - S_1)$$

Or, puisqu'il y a une modification adiabatique conduisant le système de l'état **O** à l'état **1**, la différence $(S_1 - S_0)$ est nécessairement positive (équation 26) et l'on a, dans toute modification adiabatique réelle, l'inégalité

$$\eta_Q < \mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1 \qquad (28)$$

9.— **Application à la théorie des explosifs. Potentiel d'un explosif.** — Les considérations que nous venons de développer sont d'une grande importance dans la théorie des explosifs.

La charge qui détone en poussant le boulet dans l'âme d'un canon éprouve des réactions tellement rapides que l'on peut regarder comme assez faibles les échanges de chaleur entre cette charge, le métal du canon et celui du projectile. Dans une première approximation on peut négliger ces échanges et traiter comme adiabatiques les modifications qui se produisent dans l'âme de la pièce.

La charge est prise à la température ordinaire, que nous désignerons par T_0 ; au moment où elle détone, la température des produits auxquels elle donne naissance s'élève extrêmement; puis ces produits se détendent en chassant le projectile et, dans cette détente, ils se refroidissent ; l'état de température et de pression dans lequel ils se trouvent au moment où la base du projectile franchit la gueule de la pièce dépendent évidemment des particularités de la combustion de la poudre et de la marche du boulet dans l'âme de la pièce ; désignons par **1** cet état final. L'effet mécanique produit est donné par l'égalité

$$\eta_0 = E\,(U_0 - U_1) \tag{29}$$

U_0 étant l'énergie interne de la charge dans l'état initial et U_1 l'énergie interne des produits de la combustion pris dans l'état final.

Supposons qu'au moment où le projectile quitte l'âme de la pièce, la combustion de la poudre soit complète ; les produits de la combustion, à ce moment, seront en entier à l'état gazeux et nous pourrons, sans erreur grave, les regarder comme des gaz parfaits. Alors, pour connaître l'énergie interne U_1, il suffira de connaître la masse **M** du mélange gazeux, égale à la masse de la charge, la nature chimique de ce mélange et la température T_1 à laquelle il se trouve porté ; il sera inutile de connaître la pression puisque les produits de la combustion sont considérés comme des gaz parfaits et que (nous le verrons dans la seconde partie de ce traité) l'énergie interne d'un gaz parfait est indépendante de sa pression.

La température T_1 diffère de la température extérieure T_0 ; dans toutes les armes à feu elle lui est notablement supérieure.

$$T_1 > T_0$$

Soit u_0 l'énergie interne à la température T_0 du mélange gazeux formé par la combustion de l'explosif dans l'âme de la pièce, nous aurons d'après les propriétés des gaz parfaits que nous développerons dans la seconde partie de ce traité

$$U_1 = u_0 + Mc_v (T_1 - T_0).$$

En portant cette valeur de U_1 dans l'égalité (29), on trouve

$$\eta_0 = E (U_0 - u_0) - EMc_v (T_1 - T_0)$$

On voit donc que l'effet mécanique de l'explosion supposée adiabatique est inférieur à la quantité

$$\mathfrak{T} = E (U_0 - u_0). \qquad (30)$$

Il est d'autant plus voisin de cette limite supérieure que la température des gaz dans l'âme de la pièce, au moment où le boulet la quitte, est plus voisine de la température ordinaire.

Cette quantité $\mathfrak{T}$ représente *l'effet mécanique que produirait la charge d'explosif considérée, en détonant dans les conditions les plus favorables.*

Elle se nomme en Balistique le *Potentiel de cette charge explosive.*

Or cette quantité peut être déterminée au moyen des données que fournit la calorimétrie.

Supposons, en effet, que la charge explosive donnée, prise à la température ordinaire T_0 (soit + 15° cent.) éprouve, sous un volume invariable, une suite de modifications *ayant précisément pour terme un mélange gazeux de même composition que le mélange contenu dans la pièce au départ du boulet;* supposons, en outre, qu'à la fin de cette modification, la température soit devenue T_0. Cette modification absorbe une quantité de chaleur λ. La force vive est nulle au début et à la fin de la modification. Le volume du système étudié est demeuré constant, par suite le travail extérieur $\mathfrak{T}_e$ est nul. Le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail donne alors

$$\lambda = u_0 - U_0$$

et, par suite, en vertu de l'égalité (30),

$$\mathfrak{T} = - E\lambda \qquad (31)$$

Le calcul du potentiel explosif de la charge est ainsi ramené à la détermination de λ, c'est-à dire à un problème de calorimétrie. Toute la difficulté du problème, au point de vue expérimental, consiste à s'assurer que la réaction produite dans le calorimètre et la réaction produite dans l'âme de la pièce donnent bien naissance au même mélange gazeux.

Voici, d'après M. Sarrau, quels sont en grammes-mètres, les potentiels de quelques explosifs usités; la charge employée est supposée égale à 1 gramme.

POTENTIELS DE QUELQUES EXPLOSIFS USITÉS

[*Sarrau. Poudres de guerre, balistique intérieure (Cours de l'Ecole d'Application de l'Artillerie et du Génie ; 1893)*]

DÉSIGNATION DES EXPLOSIFS	POTENTIEL $\mathfrak{P}$
Poudre de guerre (Poudre Noire)	270×10^3
Fulminate de mercure	173×10^3
Nitrate d'ammoniaque	267×10^3
Acide Picrique	323×10^3
Picrate d'Ammoniaque	254×10^3
Coton endécanitrique (Coton-Poudre)	457×10^3
Coton octonitrique (Collodion)	313×10^3
Nitroglycérine	669×10^3

On conçoit combien il est utile d'être ainsi renseigné d'une manière précise sur la grandeur de l'effet mécanique que l'on peut attendre d'un explosif donné lorsqu'on l'emploie dans les conditions les plus favorables.

IV

Principe du Travail maximum

1. — **Interprétation de la notion de travail non compensé.** — L'étude des modifications isothermiques permet de donner du travail non compensé produit pendant une telle modification une interprétation qui conduit à des conséquences très intéressantes.

Reprenons l'égalité (10)

$$(10) \qquad Q = T(S_1 - S_0) - TP$$

qui caractérise une modification isothermique effectuée à la température **T**.

Supposons que la force vive du système soit constamment négligeable, l'équation (13) donne l'égalité

$$\mathcal{C}_e = \mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1 - \mathbf{ETP} \qquad (32)$$

Considérons une modification isothermique réversible effectuée à la température **T** et conduisant le système du même état initial **O** au même état final **1**. Durant cette modification, le système produit un travail $\mathcal{C}'_e$, qui est donné par l'égalité

$$\mathcal{C}'_e = \mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1 \qquad (33)$$

puisque le travail non compensé est nul en toute modification réversible.

En retranchant membre à membre les égalités (32) et (33), on trouve

$$\mathcal{C}_e - \mathcal{C}'_e = -\mathbf{ETP} \qquad (34)$$

Le travail non compensé qui accompagne une modification isothermique réelle est égal à l'excès du travail produit par le système durant cette modification sur le travail que produirait le même système dans une modification isothermique réversible effectuée à la même température que la précédente et conduisant le système du même état initial au même état final.

2. — **Vivacité d'une réaction ; réactions très peu vives.** — Une modification réversible conduisant le système de l'état initial **O** à l'état final **1** est une suite continue d'états d'équilibre limite commune de deux modifications réelles de sens inverse. Dire qu'une modification réelle est voisine d'être réversible, c'est

dire qu'à chaque instant le système est voisin d'être en équilibre ; une modification dans laquelle le système est à chaque instant très éloigné d'être en équilibre diffère beaucoup d'une modification réversible. D'autre part, en thermodynamique, nous disons qu'un système est en équilibre non seulement quand il est immobile, mais encore quand il ne subit pas de transformations. Or, pour un chimiste, un système qui se trouve dans des conditions voisines de celles où il ne se transforme pas, éprouve une réaction *très peu vive ;* il subit au contraire une réaction *vive, intense ou énergique* lorsqu'il est *très éloigné des conditions qui assurent son équilibre.* On voit dès lors que l'on peut prendre comme mesure *de la vivacité d'une réaction* la différence

$$\mathcal{C}_e - \mathcal{C}'_e.$$

Moyennant l'égalité (34), l'égalité (10) devient

$$(35) \qquad \mathbf{Q} = \mathbf{T}(\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0) + \frac{\mathcal{C}_e - \mathcal{C}'_e}{\mathbf{E}}$$

Supposons que la réaction soit *très peu vive* ; la quantité $(\mathcal{C}_e - \mathcal{C}'_e)$ a dès lors une petite valeur : le signe de la quantité $\mathbf{Q}$ est celui de $\mathbf{T}(\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0)$. Mais ce dernier signe n'a rien de forcé ; la quantité $\mathbf{T}(\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_0)$ peut être aussi bien positive que négative ; il en est de même de la quantité de chaleur $\mathbf{Q}$.

Une modification physique ou chimique très peu vive peut aussi bien absorber ou dégager de la chaleur.

1. P. Duhem. Traité élémentaire de Mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique. T. I. p. 93. (Paris. Hermann. 1897).
P. Duhem. Thermodynamique et Chimie. p. 108. (Paris. Hermann. 1902).

Une réaction très peu vive étant en effet à chaque instant très voisine d'une modification réversible, est telle que si on fait varier très peu les conditions dans lesquelles se produit cette modification, on peut en changer le sens et par suite donner naissance soit à une réaction qui absorbe de la chaleur soit à une réaction qui en dégage.

Par exemple, accomplies à une température invariable, la vaporisation de l'eau absorbe de la chaleur et la condensation de la vapeur d'eau dégage de la chaleur.

A une même température, la dissociation du carbonate de calcium en chaux et gaz carbonique absorbe de la chaleur et la combinaison du gaz carbonique avec la chaux dégage de la chaleur.

3. — **Réactions très vives ; principe du travail maximum.** — Supposons, au contraire, qu'il s'agisse d'une réaction très vive. La différence

$$\mathcal{C}_e - \mathcal{C}'_e$$

a une grande valeur et donne son signe au second membre de l'égalité (35). Or, d'après l'égalité (34), cette différence est toujours négative. La quantité **Q** donnée par l'égalité (35) est donc toujours négative ; elle représente de la chaleur dégagée. D'où cette proposition

Tout changement d'état isothermique, d'une extrême vivacité, est accompagné d'un dégagement de chaleur.

En 1854, M J. Thomsen a énoncé la proposition suivante, à laquelle M. Berthelot a donné le nom de *Principe du travail maximum.*

Pour qu'une réaction chimique puisse se produire à une température maintenue invariable, il faut que cette réaction soit accompagnée d'un dégagement de chaleur (1).

Comme l'a fait remarquer M. Thomsen, l'application de cette loi est limitée aux réactions purement chimiques. Elle ne peut s'appliquer aux changements d'état physique ; à une température maintenue invariable, on peut observer la vaporisation d'un liquide, la fusion d'un solide, la dissolution du sel marin dans l'eau bien que tous ces changements d'état absorbent de la chaleur.

Le principe du travail maximum ne peut pas davantage être regardé comme applicable à toutes les réactions chimiques ; il doit être restreint aux réactions très vives. Il peut alors indiquer au chimiste le sens des réactions isothermiques possibles.

---

1. P. Duhem. Thermodynamique et Chimie. p. 109. — L'auteur donne quelques exemples des cas où s'applique le principe du travail maximum.

CHAPITRE V

Chaleur chimique et Chaleur voltaïque[1]

1. — Quantité de chaleur dégagée dans un circuit voltaïque. — Nous avons vu dans le chapitre précédent comment on pouvait évaluer en unités de travail l'effet mécanique utile d'une réaction adiabatique. Nous *allons maintenant nous proposer d'évaluer avec cette même unité l'effet mécanique d'une modification isothermique.* Pour cela nous nous adresserons aux phénomènes qui se produisent dans la pile voltaïque.

Lorsqu'on veut employer une réaction isothermique à produire un travail mécanique, le moyen le plus usuel consiste à prendre l'électricité pour intermédiaire, à produire la réaction considérée au sein d'une pile voltaïque et à lancer le courant produit dans une machine dynamo-électrique. Si donc nous voulons être renseignés au sujet de la partie de la chaleur dégagée par une modification isothermique qui peut être convertie en travail mécanique, il est naturel d'étudier la pile voltaïque.

Prenons une pile voltaïque en activité; il s'y produit une certaine réaction chimique; par exemple, du zinc est dissous par l'acide sulfurique pendant que de l'hydrogène est mis en liberté. Imaginons que la pile fonctionne pendant un temps **t** et que, pendant ce temps, elle fournisse un courant d'intensité **J**. D'après une des lois de Faraday sur l'électrolyse, le poids de zinc dissous pendant le temps **t** est proportionnel à **J** et à **t** ou à la quantité **Jt** d'électricité qui traverse la pile. En désignant ce poids par **p**, nous pouvons poser

$$p = \pi Jt \qquad (1)$$

π étant le poids de zinc dissous pendant l'unité de temps, le courant ayant une intensité égale à l'unité.

---

1. P. Duhem. Le Potentiel Thermodynamique et ses applications. p. 99. (Paris. A Hermann. 1895). P. Duhem. Introduction à la Mécanique Chimique p. 117. — (Gand. Ad. Hoste. 1893).

Si, *en dehors de tout courant*, on dissolvait dans de l'acide sulfurique un poids **p** de zinc, la réaction correspondrait à un *dégagement de chaleur* **q** donné par la relation

$$q = p L \qquad (2)$$

L étant la quantité de chaleur que dégage sans production d'aucun courant la dissolution de l'unité de poids de zinc (1).

La pile, placée dans un calorimètre, fournit pendant le temps **t** un *dégagement* de chaleur **q'** qui est *inférieur* à **q**. Mais, en revanche, le conducteur qui réunit les deux pôles de la pile s'échauffe ; *si le courant ne met en mouvement aucun moteur, s'il ne produit aucun travail*, la quantité de chaleur *dégagée* par le conducteur extérieur est égale à **q"**.

Cette quantité de chaleur **q"** jointe à **q'** reproduit précisément **q**.

$$q = q' + q'' \qquad (3)$$

Cette égalité exprime la première loi qui ait été énoncée touchant le dégagement de chaleur dont une pile est le siège, loi qui peut se formuler de la manière suivante

2.— **Loi de Becquerel et Helmholtz.**— *Lorsqu'une pile entretient un courant dans un circuit sans produire aucun travail, la quantité de chaleur qui est dégagée pendant un certain temps dans l'ensemble de la pile et du conducteur interpolaire est égale à la quantité de chaleur que dégagerait la réaction produite en la pile pendant ce temps si cette réaction ne fournissait aucun courant.*

Cette loi a été soumise par *P.-A. Favre* au contrôle de l'expérience ; à cet effet, il plaça dans un calorimètre une pile dont les pôles étaient réunis par un conducteur de résistance variable et il compara la quantité de chaleur accusée par le calorimètre pendant qu'une certaine réaction se produisait au sein de la pile à la quantité de chaleur que fournirait la même réaction si elle se produisait sans engendrer aucun courant.

Favre a opéré sur un élément de pile Smée formé de zinc amalgamé et de platine ou de cuivre platiné plongés dans de l'eau acidulée au **1/20**. En recueillant l'Hydrogène qui se dégage lorsque la pile est en activité et déterminant son poids au moyen

1. Dans ce qui suit, afin de ne pas compliquer les notations, nous désignons les quantités de chaleur *dégagées* par de petites lettres **q** accentuées ou non.

de son volume mesuré à une certaine température et à une certaine pression, on peut ramener tous les résultats à 1 gramme d'Hydrogène dégagé correspondant, d'après les lois de Favaday, à 33 grammes de zinc dissous.

Favre a ainsi trouvé pour valeur moyenne du *dégagement total de chaleur* lorsque 33 grammes de zinc sont dissous dans l'élément de pile *avec production d'électricité à travers le circuit*, le nombre

18,124 calories-kilogramme.

Or, dans d'autres expériences, Favre lui-même, en collaboration avec Silbermann, avait trouvé

18,444 calories-kilogramme

pour la dissolution de 33 gr. de zinc dans de l'acide sulfurique au 1/20, mais sans *électricité transmise.*

3. — **Correction à la loi précédente dans le cas où le courant produit un effet mécanique.** — La loi précédente cesse toutefois d'être exacte lorsqu'on lance le courant dans un électromoteur de manière à produire un effet mécanique; elle doit être alors modifiée de la manière suivante.

Soit **q** la quantité de chaleur que *dégagerait* la réaction chimique à laquelle le courant donne naissance si elle avait lieu sans production de courant;

q', la quantité de chaleur *dégagée* par la pile pendant que se produit cette réaction chimique ;

q", la quantité de chaleur *dégagée* dans les conducteurs extérieurs à la pile ;

$\eta_{1T} = \mathfrak{C}_e + W_1 - W_0$, l'effet mécanique utile produit à l'extérieur de la pile.

La loi précédente se transforme en la suivante :

Lorsqu'un courant produit un effet mécanique, la quantité de chaleur dégagée pendant un certain temps, tant dans la pile que dans le conducteur interpolaire, augmentée d'une quantité de chaleur équivalente à l'effet mécanique produit, fournit une somme égale à la quantité de chaleur que dégagerait, sans fournir aucun courant, la réaction chimique dont la pile est le siège pendant ce temps.

Cette loi s'exprime par l'égalité

$$(4) \qquad q = q' + q'' + \frac{\eta_{1T}}{E}$$

Favre a également soumis cette loi au contrôle de l'expérience.

Pour cela, il met dans un premier calorimètre une pile Smée, puis dans un deuxième calorimètre un petit moteur électromagnétique construit de manière à pouvoir se mettre rapidement en équilibre de température avec le calorimètre ; le moteur est relié à la pile par de gros fils sortant des calorimètres, mais de résistance négligeable de telle façon que la quantité de chaleur dégagée par ces conducteurs soit sensiblement nulle ; enfin, le moteur électromagnétique produit un travail utile représenté par le travail nécessaire pour soulever un poids.

1re *Expérience.* — La pile fonctionne seule sans être reliée au moteur et, par suite, sans produire de travail extérieur.

Nombre de calories dégagées correspondant à la dissolution de **33** grammes de zinc..... **18,682** cal.-kil.

$$q = 18{,}682 \text{ cal.-kilog.}$$

2e *Expérience.* — La pile est reliée au moteur électromagnétique, mais celui-ci *ne tourne pas.*

Nombre de calories correspondant à la dissolution de **33** grammes de zinc :

1° dégagées dans la pile	$q' = 16{,}448$
2° dégagées dans le calorimètre contenant le moteur électromagnétique.....	$q'' = 2{,}219$
3° équivalentes au travail utile produit.....	$\frac{\eta_T}{E} = 0{,}000$
Total..	$= 18{,}667$
Différence avec $q = 18{,}682 =$	$0{,}015$

Cette différence de **0,015** est négligeable et doit être mise sur le compte des erreurs d'expérience ; cette expérience montre donc que l'on a

$$q = q' + q''$$

3e *Expérience.* — La pile est reliée au moteur électromagnétique, mais celui-ci *tourne sans produire de travail utile.*

Nombre de calories correspondant à la dissolution de **33** grammes de zinc :

1° dégagées dans la pile.....	$q' = 13{,}888$
2° dégagées dans le calorimètre contenant le moteur.....	$q'' = 4{,}769$
Total.....	$= 18{,}657$
Différence avec $q = 18{,}682 =$	$0{,}025$

Cette différence est encore négligeable et l'on a

$$q = q' + q''$$

4° *Expérience.* — La pile fonctionne et actionne le moteur qui soulève un poids en produisant un travail de **131,24** kilogrammètres.

Le nombre de grandes calories équivalent à ce travail est

$$\frac{131{,}24}{424} = 0{,}309$$

Nombre de calories correspondant à la dissolution de **33** grammes de Zinc :

1° dégagées dans la pile.....	$q' = 15{,}427$
2° dégagées dans le calorimètre contenant le moteur électromagnétique	$q'' = 2{,}947$
3° équivalentes au travail utile produit.....	$\frac{\eta_T}{E} = 0{,}309$
Total.....	$= 18{,}683$
Différence avec $q = 18{,}682$	$0{,}001$

On voit donc bien que l'on a l'égalité

$$q = q' + q'' + \frac{\eta_T}{E}$$

4. — **Définition de la chaleur chimique.** — Supposons que l'élément de pile étudié soit un élément Smée dans lequel la réaction qui se produit est en somme la substitution du zinc à l'hydrogène dans l'acide sulfurique d'après la formule

$$Zn + So^4 H^2 = So^4 Zn + H^2.$$

Les égalités (1) et (2) donnent

$$q = \pi L J t \qquad (5)$$

Posons

$$C = \pi L \qquad (6)$$

la formule s'écrit

$$q = CJt \qquad (7)$$

$C = \pi L$ est la quantité de chaleur que fournirait, *si elle ne donnait naissance à aucun courant,* la réaction dont la pile est le siège pendant que le courant qui la traverse fait passer d'un pôle à l'autre une quantité d'électricité égale à l'unité.

Dorénavant, nous désignerons par **C** et nous nommerons **Chaleur Chimique,** *la quantité de chaleur que* **dégagerait, si**

elle ne donnait naissance à aucun courant, *la réaction chimique dont la pile est le siège pendant que le courant qui la traverse transporte* **une quantité d'électricité égale à l'unité.**

La formule (7) nous montre que la grandeur **C,** que nous venons de définir, n'est pas à proprement parler une quantité de chaleur ; *c'est le rapport d'une quantité de chaleur à une quantité d'électricité.*

Prenons un exemple.

Favre et Silbermann ont montré que la dissolution de **33** grammes de zinc dans l'acide sulfurique, sans production d'aucun courant, dégageait

18.144 petites calories ou calories-grammes.

Si on prend pour unité de quantité d'électricité, la quantité qui traverse la pile d'un pôle à l'autre pendant que **33** grammes de zinc se dissolvent dans la pile ou que **1** gramme d'hydrogène se dégage à la cathode (pile Smée), la chaleur chimique de la pile Smée est représentée par le nombre

18.144.

Au lieu de prendre l'unité précédente pour unité de quantité d'électricité, prenons le Coulomb. Le passage de **1** Coulomb d'électricité au travers d'une pile Smée dissout

$$\frac{33}{96.600} \text{ grammes de zinc.}$$

En se dissolvant dans l'acide sulfurique, sans production d'aucun courant, ce poids dégagerait

$$\frac{18.144}{96.600} \text{ petites calories ou } 0^{cal},19.$$

Le nombre **0,19** représente avec les unités choisies la chaleur chimique de la pile Smée.

5. — **Force électromotrice d'une pile.** — Une pile dont la résistance intérieure est **r** et dont les pôles sont réunis par un conducteur de résistance **R** est traversée par un courant d'intensité **J**. Si ce dernier ne produit aucun effet mécanique et traverse un simple fil métallique, le produit $\mathcal{E} = (R + r)\,J$, a une certaine valeur qui dépend uniquement des réactions chimiques accompagnant dans la pile le passage de l'électricité. Cette grandeur $\mathcal{E}$, est ce que l'on nomme la *force électromotrice de la pile*. On a donc, par définition,

(8) $$\mathcal{E} = (R + r)\,J$$

égalité que l'on peut encore écrire

(9) $$\mathcal{E}Jt = (R + r)\,J^2t$$

6. — **Effet mécanique qu'une pile peut produire au moyen d'un électromoteur parfait.** — Cette égalité n'est plus vraie lorsque le courant est employé, par l'intermédiaire d'un électromoteur, à produire un effet mécanique utile $\eta_1 T$. Dans ce cas, on doit la remplacer par l'égalité

(10) $$\mathcal{E}Jt = (R + r)\,J^2t + \eta_1 T + E\varphi$$

expression dans laquelle φ est le nombre de calories *dégagées* dans la partie mobile de l'électromoteur. Cette quantité de chaleur a des origines diverses :

(α) Echauffement des induits et des aimants par les courants d'induction qui les traversent (courants de Foucault);

(β) Chaleur dégagée correspondant aux phénomènes d'hystérésis;

(γ) Echauffement résultant du frottement des diverses parties les unes sur les autres.

La valeur de la quantité φ peut être réduite en diminuant la résistance des induits au passage du courant; en sectionnant les aimants (pour éviter les courants de Foucault); en prenant des fers aussi doux que possible (pour éviter la chaleur perdue par hystérésis); en diminuant le frottement des diverses parties. On peut donc concevoir un moteur électromagnétique dans lequel φ sans être nul sera négligeable.

Désignons sous le nom de *Moteur électrique parfait un moteur dans lequel φ est négligeable.*

Pour un tel moteur actionné par une pile et produisant un travail utile $\eta_1 T$, on a

(11) $$\mathcal{E}Jt = (R + r)\,J^2t + \eta_1 T$$

Or la quantité $(R + r)\,J^2t$ [chaleur dégagée en vertu de la loi de Joule] est toujours positive.

L'équation (11) nous montre donc que, même en employant un moteur électrique parfait, on a toujours l'inégalité,

(12) $$\eta_1 T < \mathcal{E}Jt$$

En diminuant la résistance intérieure r de la pile et la résistance R des fils conjonctifs, on peut faire en sorte que $\eta_1 T$ soit

très voisin de $\mathcal{E}Jt$, mais *jamais* η_T *ne sera supérieur à* $\mathcal{E}Jt$. On peut donc énoncer la proposition suivante :

La quantité $\mathcal{E}Jt$ *est la limite supérieure de l'effet mécanique utile que l'on peut obtenir avec un électromoteur actionnant une pile donnée qui est traversée par une quantité* Jt *d'électricité.*

Ce théorème peut encore s'énoncer de la manière suivante.

La force électromotrice $\mathcal{E}$ *d'une pile peut être regardée comme la limite supérieure de l'effet mécanique utile que le courant peut produire, à l'aide d'un électromoteur même parfait, pendant qu'il transporte une quantité d'électricité égale à l'unité.*

7. — **Définition de la chaleur voltaïque.** — Comme la quantité η_T, les grandeurs

$$\mathcal{E}Jt,\quad RJ^2t,\quad rJ^2t$$

qui figurent dans l'égalité (11) sont des quantités de travail ; en les divisant par l'équivalent mécanique de la chaleur E, on obtient les quantités de chaleur auxquelles ces quantités de travail sont équivalentes.

Considérons la quantité de chaleur

$$\frac{\mathcal{E}}{E}Jt \tag{13}$$

nous l'écrirons

$$VJt$$

en posant

$$V = \frac{\mathcal{E}}{E}$$

La grandeur V ainsi définie est ce que nous nommerons la *Chaleur Voltaïque* de la pile considérée.

Comme la chaleur chimique C, la chaleur voltaïque V n'est pas une quantité de chaleur, mais *le rapport d'une quantité de chaleur à une quantité d'électricité* Jt.

Le théorème énoncé plus haut, nous montre que la quantité $\mathcal{E}Jt$ joue le rôle *d'Energie utilisable* de la réaction chimique produite dans la pile lorsqu'une quantité Jt d'électricité est transportée d'un pôle à l'autre ; il en est de même de la grandeur $EVJt$.

On peut donc dire que le produit de l'équivalent mécanique de la chaleur par la chaleur voltaïque d'une pile est l'énergie utilisable de la réaction chimique produite dans la pile par le pas-

sage d'un pôle à l'autre d'une quantité d'électricité égale à l'unité.

8. — **Relation entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque.** — Reprenons l'équation (4). D'après la définition de la chaleur chimique, on a

$$q = CJt.$$

La quantité q'' est la quantité de chaleur dégagée dans les conducteurs extérieurs à la pile. Si la pile actionne un électromoteur, cette quantité q'' se compose de la quantité $\frac{R}{E} J^2t$ de chaleur dégagée dans les conducteurs métalliques de résistance R et de la quantité de chaleur φ définie plus haut: On a donc

$$(14) \qquad q'' = \frac{R}{E} J^2t + \varphi$$

L'équation (4) s'écrit donc

$$(15) \qquad CJt = q' + \frac{R}{E} J^2t + \varphi + \frac{\gamma_1 r}{E}$$

D'autre part la relation (10) s'écrit, en introduisant la chaleur voltaïque V,

$$(16) \qquad VJt = \frac{r}{E} J^2t + \frac{R}{E} J^2t + \varphi + \frac{\gamma_1 r}{E}$$

D'où, en retranchant membre à membre les équations (15) et (16),

$$(17) \qquad (C - V) Jt = q' - \frac{r}{E} J^2t$$

Cette équation qui donne, pour un élément de pile, la relation entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque a, comme nous allons le voir, une importance capitale.

9. — **Chaleur confinée dans la pile ou chaleur secondaire.** — Si la résistance intérieure r de la pile est très faible on peut écrire la formule (17) sous la forme

$$(18) \qquad (C - V) Jt = q'$$

Cette égalité nous montre que si la différence $(C - V)$ est *positive*, la pile dégage de la chaleur; elle en absorbe, au contraire si $(C - V)$ est *négatif*.

Favre avait donné à la différence $(C - V)$ le nom de *Chaleur confinée dans la pile*.

Aujourd'hui on la désigne sous le nom de *Chaleur secondaire* que nous avons adopté dans le tableau donnant pour divers éléments les valeurs de la chaleur chimique et de la chaleur voltaïque. Cette grandeur est comme la chaleur chimique et la chaleur voltaïque, le rapport d'une quantité de chaleur à une quantité d'électricité.

Dans le cas où la résistance intérieure de la pile est négligeable, l'égalité (16) devient

$$(19) \qquad VJt = \frac{R}{E} J^2 t + \varphi + \frac{\eta_T}{E}.$$

Le second membre représente la quantité de chaleur dégagée dans le circuit extérieur à la pile. D'où le nom de *Chaleur transmissible au circuit* donné par Favre à la chaleur voltaïque.

10. — **Détermination expérimentale de la chaleur secondaire et de la chaleur voltaïque.** — L'égalité (17) va nous permettre de déterminer expérimentalement la chaleur secondaire. Considérons en effet le second membre de cette égalité ; on sait mesurer les quantités **q'** (chaleur dégagée dans la pile), **r** (résistance intérieure de la pile), **J** (intensité du courant), et **t** (temps). On peut dès lors connaître la différence **(C — V)** qui existe pour un élément déterminé entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque et par suite connaître cette dernière quand, par une expérience préalable, on a mesuré la première.

C'est ce qu'ont fait Favre, Raoult, Edlund, Braun.

Le tableau suivant donne quelques-uns des résultats de ces expériences. Les nombres qui expriment **C** et **V** sont calculés en prenant comme unité de quantité d'électricité, soit la quantité d'électricité qui correspond à la production de **1** gramme d'hydrogène soit le Coulomb. Si on remarque que la première unité est 96.600 fois plus grande que la seconde et que, dans le système (Joule-petite calorie), l'équivalent mécanique de la chaleur a pour valeur **4,16**, il est facile de calculer la force électromotrice de la pile à partir de la chaleur voltaïque exprimée dans le premier système d'unités (deuxième colonne du tableau). Nous avons indiqué dans une des colonnes quelle serait l'erreur que l'on commettrait en calculant la force électromotrice d'une pile au moyen de sa chaleur chimique, comme on le fait encore parfois dans certains traités d'électricité industrielle ; nous voyons que si cette erreur est parfois petite, elle peut dans certains cas atteindre **90** % et reste souvent comprise entre **20** et **30** %.

TABLEAU IV. — RELATION ENTRE LA CHALEUR

1 COMPOSITION DES ÉLÉMENTS DE PILE	2 CHALEUR CHIMIQUE C (Unité de quantité d'électricité correspond à la mise en liberté de 1 gr. d'H — ou 96.600 coulombs —. Unité de quantité de chaleur. – Petite calorie.	3 CHALEUR VOLTAIQUE V (Mêmes unités que dans la colonne 2).	4 CHALEUR SECONDAIRE C — V (Mêmes unités que dans les colonnes 2 et 3).
$\overset{-}{Zn} \mid SO^4Zn \mid SO^4Cu \mid \overset{+}{Cu}$ (Élément Daniell)	23.205	23.300	95
$\overset{-}{Zn} \mid SO^4H^2 \mid (SO^4)^2Hg \mid \overset{+}{Hg}$ (Élément Marié Davy)..	37.906	29.636	8.270
$\overset{-}{Zn} \mid$ mélange de So^4H^2 et d'acide chromique $\mid \overset{+}{Pt}$ (Favre).....	58.978	30.559	28.419
$\overset{-}{Zn} \mid SO^4H^2 \mid Az0^3H + 4H^20 \mid \overset{+}{Pt}$ (Favre)...	41.824	46.781	— 4.957
$\overset{-}{Zn} \mid SO^4H^2 \mid AzO^3H \mid \overset{+}{Pt}$(Favre).....	52.714	49.847	2.867
$\overset{-}{Zn} \mid (C^2H^3O^2)^2Zn \mid (C^2H^3O^2)^2Pb \mid \overset{+}{Pb}$..	15.600	12.428	3.172
$\overset{-}{Pb} \mid (C^2H^3O^2)^2Pb \mid (C^2H^3O^2)^2Cu \mid \overset{+}{Cu}$	8.767	10.842	— 2.075
$\overset{-}{Cu} \mid (AzO^3)^2Cu \mid AzO^3Ag \mid \overset{+}{Ag}$.....	16.305	9.799	6.506
$\overset{-}{Zn} \mid SO^4Zn \mid SO^4H^2 \mid \overset{+}{Pt}$.....	18.444	13.600	4.844
$\overset{-}{Fe} \mid SO^4Fe \mid SO^4Cu \mid \overset{+}{Cu}$.....	19.095	14.579	4.516
$\overset{-}{Zn} \mid KOH \mid AzO^3H + 4H^2O \mid \overset{+}{Pt}$.....	47.200	50.190	— 2.990
$\overset{-}{Zn} \mid SO^4Zn \mid AzO^3H \mid \overset{+}{Pt}$.....	43.280	40.630	2.650
$\overset{-}{Zn} \mid KOH \mid SO^4Cu \mid \overset{+}{Cu}$.....	30.230	32.260	— 2.030
$\overset{-}{Zn} \mid ZnCl^2 + 100H^2O \mid AgCl \mid \overset{+}{Ag}$....	26.023	23.453	2.570
$\overset{-}{Zn} \mid ZnCl^2 + 50H^2O \mid AgCl \mid \overset{+}{Ag}$.	24.456	23.146	1.310
$\overset{-}{Zn} \mid ZnCl^2 + 25H^2O \mid AgCl \mid \overset{+}{Ag}$	23.493	22.166	1.327
$\overset{-}{Zn} \mid ZnBr^2 + 20H^2O \mid AgBr \mid \overset{+}{Ag}$.....	19.882	19.138	744
$\overset{-}{Pb} \mid Pb(AzO^3)^2 \mid AzO^3Ag \mid \overset{+}{Ag}$	25.941	21.216	4.725
$\overset{-}{Cu} \mid CuSO^4 \mid SO^4Ag^2 \mid \overset{+}{Ag^2}$	14.860	9.640	5.220

Haus Jahn. Grundriss der Elektrochemie. p. 179 à 184. (A. Heider. Vienne 1895)

CHIMIQUE ET LA CHALEUR VOLTAIQUE

5 CHALEUR CHIMIQUE C (Unité de quantité d'Electricité-coulomb et unité quantité de chaleur — Petite calorie.)	6 CHALEUR VOLTAIQUE V (Mêmes unités que dans la colonne 5.)	7 EC VOLTS (Produit de 4,16 par les nombres inscrits dans la colonne 5).	8 $\mathcal{E} = EV$ VOLTS (Produit de 4,16 par les nombres inscrits dans la colonne 6).	9 $\frac{C-V}{V}$ Erreur commise en prenant pour force électromotrice de la pile la grandeur EC. %	10 SIGNE DE LA DIFFÉRENCE C—V
0,240	0,240	1,000 sensiblement	1,000 sensiblement	0	Chaleur voltaïque égale à la chaleur chimique.
0,393	0,306	1,635	1,730	30 %	C—V > 0
0,610	0,310	2.540	1,290	90 %	C—V > 0
0,433	0,485	1,800	2,020	10 %	C—V < 0
0,546	0,516	2,280	2,150	6 %	C—V > 0
0,161	0,129	0,700	0,540	30 %	C—V > 0
0,090	0,112	0,375	0,467	20 %	C—V < 0
0,170	0,101	0,710	0,420	70 %	C—V > 0
0,190	0,140	0,790	0,580	35 %	C—V > 0
0,198	0,150	0,824	0,624	33 %	C—V > 0
0,490	0,520	2,040	2,173	6 %	C—V < 0
0,450	0,420	1,870	1,750	8 %	C—V > 0
0,312	0,330	1,300	1,374	6 %	C—V < 0
0,270	0,240	1,126	1,000 sensiblement	13 %	C—V > 0
0,250	0,240	1,040	1,000 sensiblement	4 %	C—V — 0
0,245	0,230	1,040	0.960	8 %	C—V — 0
0,200	0,198	0,832	0,830	0 sensiblement	C-V=0 sensiblement
0,270	0,220	1,125	0,920	22 %	C—V > 0
0,160	0,100	0,666	0,416	60 %	C—V > 0

TABLEAU IV. — RELATION ENTRE LA CHALEUR

1 COMPOSITION DES ÉLÉMENTS DE PILE		2 CHALEUR CHIMIQUE C (Unité de quantité d'électricité correspond à la mise en liberté de 1 gr. d'H — ou 96.600 coulombs —. Unité de quantité de chaleur. - Petite calorie.	3 CHALEUR VOLTAIQUE V (Mêmes unités que dans la colonne 2).	4 CHALEUR SECONDAIRE C — V (Mêmes unités que dans les colonnes 2 et 3).
$\overset{-}{Zn}$ | SO^4Zn | SO^4Cu | $\overset{+}{Cu}$ (Elément Daniell)		23.205	23.300	95
$\overset{-}{Zn}$ | SO^4H^2 | $(SO^4)^2Hg$ | $\overset{+}{Hg}$ (Elément Marié Davy)..		37.906	29.636	8.270
$\overset{-}{Zn}$ | mélange de So^4H^2 et d'acide chromique | $\overset{+}{Pt}$ (Favre).....		58.978	30.559	28.419
$\overset{-}{Zn}$ | SO^4H^2 | $AzO^3H + 4H^2O$ | $\overset{+}{Pt}$ (Favre)...		41.824	46.781	— 4.957
$\overset{-}{Zn}$ | SO^4H^2 | AzO^3H | $\overset{+}{Pt}$(Favre).....		52.714	49.847	2.867
$\overset{-}{Zn}$ | $(C^2H^3O^2)^2Zn$ | $(C^2H^3O^2)^2Pb$ | $\overset{+}{Pb}$..	Hans Jahn. Grundriss der Elektrochemie. p. 179 à 184. (A. Hœlder. Vienne 1895)	15.600	12.428	3.172
$\overset{-}{Pb}$ | $(C^2H^3O^2)^2Pb$ | $(C^2H^3O^2)^2Cu$ | $\overset{+}{Cu}$		8.767	10.842	— 2.075
$\overset{-}{Cu}$ | $(AzO^3)^2Cu$ | AzO^3Ag | $\overset{+}{Ag}$.....		16.305	9.799	6.506
$\overset{-}{Zn}$ | SO^4Zn | SO^4H^2 | $\overset{+}{Pt}$.....		18.444	13.600	4.844
$\overset{-}{Fe}$ | SO^4Fe | SO_4Cu | $\overset{+}{Cu}$.....		19.095	14.579	4.516
$\overset{-}{Zn}$ | KOH | $AzO^3H + 4H^2O$ | $\overset{+}{Pt}$.....		47.200	50.190	— 2.990
$\overset{-}{Zn}$ | SO^4Zn | AzO^3H | $\overset{+}{Pt}$.....		43.280	40.630	2.650
$\overset{-}{Zn}$ | KOH | SO^4Cu | $\overset{+}{Cu}$.....		30.230	32.260	— 2.030
$\overset{-}{Zn}$ | $ZnCl^2 + 100H^2O$ | $AgCl$ | $\overset{+}{Ag}$....		26.023	23.453	2.570
$\overset{-}{Zn}$ | $ZnCl^2 + 50H^2O$ | $AgCl$ | $\overset{+}{Ag}$.		24.456	23.146	1.310
$\overset{-}{Zn}$ | $ZnCl^2 + 25H^2O$ | $AgCl$ | $\overset{+}{Ag}$		23.493	22.166	1.327
$\overset{-}{Zn}$ | $ZnBr^2 + 20H^2O$ | $AgBr$ | $\overset{+}{Ag}$.....		19.882	19.138	744
$\overset{-}{Pb}$ | $Pb(AzO^3)^2$ | AzO^3Ag | $\overset{+}{Ag}$		25.941	21.216	4.725
$\overset{-}{Cu}$ | $CuSO^4$ | SO^4Ag^2 | $\overset{+}{Ag^2}$		14.860	9.640	5.220

CHIMIQUE ET LA CHALEUR VOLTAIQUE

5 CHALEUR CHIMIQUE C (Unité de quantité d'Electricité-coulomb et unité de quantité de chaleur — Petite calorie.)	6 CHALEUR VOLTAIQUE V (Mêmes unités que dans la colonne 5.)	7 EC VOLTS (Produit de 4,16 par les nombres inscrits dans la colonne 5).	8 $\mathcal{E} = EV$ VOLTS (Produit de 4,16 par les nombres inscrits dans la colonne 6).	9 $\frac{C-V}{V}$ Erreur commise en prenant pour force électromotrice de la pile la grandeur EC. %	10 SIGNE DE LA DIFFÉRENCE C—V
0,240	0,240	1,000 sensiblement	1,000 sensiblement	0	Chaleur voltaïque égale à la chaleur chimique.
0,393	0,306	1,635	1,730	30 %	C—V > 0
0,610	0,310	2.540	1,290	90 %	C—V > 0
0,433	0,485	1,800	2,020	10 %	C—V < 0
0,546	0,516	2,280	2,150	6 %	C—V > 0
0,161	0,129	0,700	0,540	30 %	C—V > 0
0,090	0,112	0,375	0,467	20 %	C—V < 0
0,170	0,101	0,710	0,420	70 %	C—V > 0
0,190	0,140	0,790	0,580	35 %	C—V > 0
0,198	0,150	0,824	0,624	33 %	C—V > 0
0,490	0,520	2,040	2,173	6 %	C—V < 0
0,450	0,420	1,870	1,750	8 %	C—V > 0
0,312	0,330	1,300	1,374	6 %	C—V < 0
0,270	0,240	1,126	1,000 sensiblement	13 %	C—V > 0
0,250	0,240	1,040	1,000 sensiblement	4 %	C—V — 0
0,245	0,230	1,040	0.960	8 %	C—V — 0
0,200	0,198	0,832	0,830	0 sensiblement	C-V=0 sensiblement
0,270	0,220	1,125	0,920	22 %	C—V > 0
0,160	0,100	0,666	0,416	60 %	C—V > 0

On voit immédiatement, d'après ce tableau, que l'on peut distinguer trois sortes d'éléments de pile suivant les grandeurs respectives de la chaleur chimique et de la chaleur voltaïque.

1° *La chaleur chimique est supérieure à la chaleur voltaïque* [$C - V > 0$] ;

2° *La chaleur chimique est égale à la chaleur voltaïque* [$C - V = 0$];

3° *La chaleur chimique est inférieure à la chaleur voltaïque* [$C - V < 0$].

Etudions ces trois cas.

11. — **La chaleur chimique est supérieure à la chaleur voltaïque.** — L'inégalité (12) peut s'écrire, en introduisant la définition de la chaleur voltaïque

$$\eta_T < EVJt$$

ou, puisque l'on a

$$C - V > 0$$

on trouve

$$\eta_T < ECJt. \tag{20}$$

Considérons la réaction ou l'ensemble des réactions qui se produisent dans la pile pendant qu'une quantité **Jt** d'électricité passe d'un pôle à l'autre. Si ces réactions étaient effectuées en dehors de la pile et sans production d'aucun courant, leur ensemble dégagerait une quantité de chaleur qui, par définition, serait égale à

$$CJt.$$

La quantité de travail équivalente à cette quantité de chaleur a pour expression

$$ECJt.$$

L'inégalité (20) montre que l'effet mécanique utile qui peut être produit en réalisant dans une pile cet ensemble de réactions est toujours inférieur au travail équivalent à la quantité de chaleur dégagée par l'ensemble de ces réactions.

On peut donc énoncer la proposition suivante :

L'effet mécanique utile que l'on peut produire avec une pile déterminée est toujours inférieur au travail équivalent à la chaleur de formation de l'électrolyte.

On peut dire à ce point de vue que **la quantité de chaleur CJt ou quantité de chaleur qu'est susceptible de produire l'ensemble des réactions dont la pile est le siège ne peut être**

entièrement transformée en travail mécanique. En d'autres termes, lorsqu'on emploie une pile à produire un travail mécanique, il y a *une dissipation d'énergie* dont la valeur est représentée par la différence $ECJt - \eta_T$. D'après l'égalité (16), cette différence est égale à

$$ECJt - \eta_T = Eq' + RJ^2t + E\varphi. \qquad (21)$$

12. — **La chaleur chimique est égale à la chaleur voltaïque.** — Dans ce cas, l'équation (17) donne

$$q' = \frac{r}{E} J^2t. \qquad (22)$$

La chaleur dégagée dans la pile est égale à celle qui se dégagerait, en vertu de la loi de Joule, dans un conducteur métallique de résistance égale à la résistance intérieure de la pile.

Edmond Becquerel avait énoncé que, dans tous les cas, il devait en être ainsi ; on voit que cette proposition n'est vraie que dans un cas particulier.

Lorsque la chaleur chimique est égale à la chaleur voltaïque, l'égalité (13) donne

$$C = \frac{\mathcal{E}}{E}. \qquad (23)$$

La détermination de la force électromotrice de l'élément de pile, pour lequel on a $C - V = 0$, revient à l'étude au moyen du seul calorimètre et sans la production d'aucun courant des réactions dont la pile est le siège.

Le tableau précédent montre que l'on commettrait une erreur pouvant aller jusqu'à 90 %, si l'on calculait toujours la force électromotrice d'une pile au moyen de la relation (23). Cette formule n'est applicable qu'à certains éléments parmi lesquels se trouve l'élément Daniell.

Dans le cas actuel [chaleur chimique = chaleur voltaïque], la relation (16) devient

$$ECJt = (R + r) J^2t + \eta_T + E\varphi. \qquad (24)$$

Si la pile actionne un électromoteur parfait [$\varphi = 0$], cette équation devient

$$ECJt = (R + r) J^2t + \eta_T \qquad (25)$$

Comme le terme $(R + r) J^2t$ est positif, on a encore dans ce cas, comme dans le cas précédent, l'inégalité

(26) $$\eta_{1T} < \mathbf{ECJt}.$$

Mais si on diminue suffisamment la résistance intérieure **r** de la pile et la résistance **R** des fils conjonctifs, l'égalité (25) montre que, *à la limite*, on peut faire en sorte que *le travail utile* η_{1T} *ait une valeur très voisine de la quantité de travail ou d'énergie* **ECJt**.

On peut donc énoncer la proposition suivante.

Lorsqu'un élément de pile pour lequel la chaleur chimique est **égale** *à la chaleur voltaïque actionne un électromoteur parfait, on peut, si la résistance de la pile et celle des conducteurs interpolaires est suffisamment petite, produire un travail utile qui est* **équivalent** *à la quantité totale de chaleur que dégagerait, sans production d'aucun courant, l'ensemble des réactions dont la pile est le siège ; en d'autres termes*, **on peut transformer en travail toute la chaleur qu'est susceptible de produire l'ensemble des réactions dont la pile est le siège.**

Or, comme nous l'avons vu, on sait, depuis les travaux de Sadi-Carnot, qu'une partie seulement de cette chaleur serait transformée en travail, si la réaction chimique dont il s'agit servait à entretenir le foyer d'une machine à feu. La perte d'énergie est donc plus grande quand on prend une machine à feu comme agent de transformation que lorsqu'on utilise un électromoteur voisin d'être parfait qui est relié par de gros conducteurs à une pile de résistance intérieure très faible dont la chaleur chimique est égale à la chaleur voltaïque.

13. — **La chaleur chimique est inférieure à la chaleur voltaïque.** — Comme nous l'avons vu plus haut (inégalité 12 et définition de la chaleur voltaïque), la quantité **EVJt** est la limite supérieure de l'effet mécanique utile que l'on peut produire au moyen d'une pile de chaleur voltaïque **V** actionnant un électromoteur parfait. D'autre part, l'équation (16) dans laquelle on fait $\varphi = 0$ donne

$$\mathbf{EVJt} = (\mathbf{R} + \mathbf{r})\,\mathbf{J^2t} + \eta_{1T}$$

Il en résulte que si la résistance intérieure de la pile et celle du conducteur qui réunit les deux pôles sont suffisamment faibles, l'effet mécanique utile a une valeur très voisine de la quantité **EVJt**.

Or, dans le cas actuel, on a l'inégalité

$$\mathbf{EVJt} > \mathbf{ECJt}.$$

On voit donc que l'on peut choisir un électromoteur suffisamment parfait et des résistances assez petites de la pile et du conducteur interpolaire pour que *l'effet mécanique utile* produit par cette pile actionnant cet électromoteur soit *supérieur* à la quantité **ECJt**. On est ainsi conduit à la proposition suivante :

Lorsqu'un élément de pile pour lequel la chaleur chimique est **inférieure** *à la chaleur voltaique actionne un électromoteur parfait, on peut, si la résistance intérieure de la pile et celle des conducteurs interpolaires est suffisamment petite, produire un travail utile qui est* **supérieur** *au travail équivalent à la quantité totale de chaleur que dégagerait, sans production d'aucun courant, l'ensemble des réactions dont la pile est le siège ;* **en d'autres termes, on peut obtenir un effet mécanique qui est supérieur à l'effet équivalent à la quantité de chaleur qu'est susceptible de produire l'ensemble des réactions dont la pile est le siège.**

Si la résistance intérieure de la pile est suffisamment petite, la relation (17) nous montre que **C** — **V** étant négatif, la quantité de chaleur **q'** dégagée dans la pile est négative. Comme nous avons représenté par la lettre **q'** une quantité de chaleur positive lorsqu'elle est dégagée et négative quand elle est absorbée, nous voyons que la pile *absorbe de la chaleur*. Elle se refroidit ; si on veut la maintenir à température constante, il faut lui fournir de la chaleur ; si on la laisse se refroidir, elle s'arrête.

Remarque. — Nous venons de voir que l'on peut avoir l'inégalité

$$\text{(27)} \qquad \mathbf{EVJt} > \eta_T > \mathbf{ECJt}.$$

EVJt est l'énergie utilisable de la réaction isothermique produite dans la pile lorsqu'une quantité **Jt** d'électricité passe d'un pôle à l'autre : **ECJt** est le travail équivalent à la quantité de chaleur dégagée dans la formation d'une masse d'électrolyte correspondant au passage de la quantité **Jt** d'électricité d'un pôle à l'autre. Or, appliquons à la réaction chimique ainsi produite le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail. Nous avons, en remarquant que la quantité **ECJt** représente de la chaleur dégagée, l'égalité

$$-\mathbf{ECJt} = \mathcal{C}_0 + \mathbf{E}\,(U_1 - U_0),$$

ou, puisque la réaction s'effectue sous la pression **P** de l'atmos-

phère et correspond à une variation de volume $(V_1 - V_0)$,

$$-ECJt = P(V_1 - V_0) + E(U_1 - U_0).$$

Mais nous verrons dans la seconde partie de cet ouvrage que, même dans le cas le plus défavorable où le produit de la réaction est un gaz, le terme $P(V_1 - V_0)$ est toujours négligeable en présence du terme **ECJt**.

Nous pouvons donc écrire

$$ECJt = E(U_0 - U_1) \qquad (28)$$

Si nous rapprochons cette égalité de l'inégalité (27), nous retrouvons le résultat que nous avions annoncé dans le chapitre précédent, à savoir que l'effet mécanique utile produit dans une modification isothermique est toujours inférieur à l'énergie utilisable de cette modification mais peut devenir plus grand que le travail équivalent à la diminution de l'énergie interne dans cette même modification (Voir page 136).

14. — **Postulatum de Gibbs.** — Les définitions que nous venons de donner de la chaleur chimique et de la chaleur voltaïque nous conduisent à la détermination de la chaleur compensée et de la chaleur non compensée produites dans une modification isothermique.

Prenons une pile voltaïque et considérons la réaction isothermique bien déterminée qui s'y produit pendant qu'une quantité **Jt** d'électricité traverse son circuit. Prenons, d'autre part, ce même système chimique et reproduisons, sans production d'électricité, la réaction isothermique dont nous venons de parler. Cette réaction isothermique produite sans courant dans un calorimètre correspond à une augmentation $(\mathcal{F}_1 - \mathcal{F}_0)$ de l'énergie utilisable et produit un travail extérieur $\mathcal{C}'_e$; si, par exemple, elle se fait sous la pression constante **P** et si elle correspond à une augmentation de son volume $(V_1 - V_0)$, ce travail $\mathcal{C}'_e$ a pour expression

$$\mathcal{C}'_e = P(V_1 - V_0)$$

Si la force vive du système peut être considérée comme négligeable au début et à la fin de la réaction, l'égalité (13) du chapitre précédent donne pour valeur du travail non compensé produit dans cette réaction

$$\tau = \mathcal{C}'_e + \mathcal{F}_1 - \mathcal{F}_0$$

Le travail non compensé τ étant négatif ou nul, on a

$$(29) \qquad \mathcal{C}'_e < \mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1$$

Supposons que l'on produise cette réaction isothermique dans une pile voltaïque actionnant un électromoteur parfait, l'effet mécanique utile que cette réaction est susceptible de produire dans ces conditions se compose :

1° de l'effet mécanique utile $\mathcal{C}'_e$ auquel la réaction effectuée dans un calorimètre, en dehors de la production d'aucun courant, est susceptible de donner naissance ;

2° de l'effet mécanique utile η_T (1) produit au moyen de l'électromoteur parfait.

L'effet mécanique utile total a donc pour expression

$$\mathcal{C}'_e + \eta_T$$

Gibbs a énoncé sur cet effet mécanique utile total produit par le système le postulatum suivant.

$\mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1$ est encore la limite supérieure de l'effet mécanique utile total que l'on peut obtenir de la réaction isothermique considérée, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un électromoteur parfait, lorsque cette réaction est produite au sein d'une pile.

On a donc l'inégalité

$$\mathcal{C}_e + \eta_T < \mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1$$

qui se transforme en la suivante

$$\eta_T < \mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1 - \mathcal{C}_e.$$

Mais, d'autre part, la limite supérieure de l'effet mécanique utile que l'on peut obtenir au moyen d'un électromoteur parfait actionné par une pile est égale à $\mathcal{E}\mathbf{J}t$.

On a donc les égalités

$$(30) \qquad \mathcal{E}\mathbf{J}t = \mathcal{F}_0 - \mathcal{F}_1 - \mathcal{C}_e = -\tau$$

ou, d'après la définition de la chaleur voltaïque,

$$(31) \qquad \mathbf{V}\mathbf{J}t = -\frac{\tau}{\mathbf{E}}$$

15. — **Chaleur non compensée et chaleur voltaïque.** — L'égalité (30) permet donc d'énoncer la proposition suivante.

Si l'on produisait, en l'absence de tout effet électrique, la

1. C'est afin de bien distinguer le travail extérieur résultant de la variation de volume ($\mathbf{V}_1 - \mathbf{V}_0$) du travail extérieur qui entre dans l'expression de η_T que nous avons désigné le premier travail par la lettre accentuée $\mathcal{C}'_e$.

réaction isothermique dont une pile est le siège pendant le passage d'un pôle à l'autre d'une quantité déterminée d'électricité, cette réaction absorberait une certaine quantité de chaleur non compensée et une certaine quantité de chaleur compensée;

La chaleur non compensée est égale au produit changé de signe de la quantité d'électricité par la chaleur voltaïque de l'élément de pile considéré.

La chaleur compensée est égale au produit changé de signe de la quantité d'électricité par la chaleur secondaire ou par l'excès de la chaleur chimique sur la chaleur voltaïque.

16.— **Détermination expérimentale des grandeurs** $(U_1 - U_0)$, τ, $(S_1 - S_0)$. — Ce théorème donne une forme concrète au travail non compensé τ et au travail compensé ET $(S_1 - S_0)$ produits dans une modification isothermique conduisant un système maintenu à la température **T** d'un état initial **0** à un état final **1**. En effet, la détermination de la force électromotrice $\mathcal{E}$ d'une pile permet de connaître la chaleur voltaïque de cette pile et, par suite, le travail non compensé τ produit dans la réaction isothermique dont cette pile est le siège. D'autre part, une détermination calorimétrique effectuée en dehors de la production d'aucun courant donne la chaleur chimique **C**, c'est-à-dire la chaleur dégagée dans la réaction qui se produit dans la pile quand une quantité d'électricité égale à l'unité passe d'un pôle à l'autre; la même détermination calorimétrique donne donc la variation $(U_1 - U_0)$ d'énergie interne produite dans cette même modification comme le montre l'équation (28). Enfin, l'ensemble des deux déterminations calorimétrique et électrique fait connaître la différence entre la chaleur chimique et la chaleur voltaïque ou la chaleur non compensée; elle donne, par suite, la variation d'entropie $(S_1 - S_0)$ à laquelle donne naissance la transformation étudiée.

On voit donc que *l'étude des réactions dont une pile est le siège permet d'exprimer par des nombres une variation d'énergie interne, un travail non compensé, une variation d'entropie;* ces grandeurs n'ont plus une existence purement théorique, elles sont accessibles à l'expérience.

17.— **Retour au principe du travail maximum.**— Comme le montre le tableau donné plus haut, la chaleur voltaïque **V** est une grosse fraction de la chaleur chimique **C** et la différence

C — V n'est, par suite, dans un grand nombre de cas, qu'une fraction très petite de la chaleur chimique.

Donc, dans les réactions produites dans les piles, la chaleur compensée n'est qu'une fraction très faible de la chaleur totale mise en jeu par la réaction ; la chaleur non compensée constitue la plus grande partie de cette chaleur totale. Il en résulte que, dans ces réactions, la chaleur totale a le signe de la chaleur non compensée, c'est-à-dire le signe *moins*.

Les réactions qui se produisent dans les piles s'effectuent avec dégagement de chaleur.

Or ces réactions appartiennent à la catégorie des réactions appelées *Réactions Energiques*. On a donc cette proposition

Les réactions chimiques énergiques dégagent de la chaleur.

Nous retrouvons ainsi le principe du *Travail maximum*.

18.— **Vérifications expérimentales du Postulatum de Gibbs.** — Le postulatum de Gibbs nous a conduits à énoncer une relation extrêmement importante entre la chaleur voltaïque d'un élément de pile et la chaleur non compensée de la réaction isothermique dont cet élément est le siège.

D'autre part, on peut déduire de ce postulatum un certain nombre de conséquences susceptibles d'être soumises au contrôle de l'expérience et de constituer, par cela même, des vérifications expérimentales de la relation qui existe entre la chaleur voltaïque et la chaleur non compensée.

A. *Variation de la force électromotrice $\mathcal{E}$ d'une pile avec la température.*

Sur deux axes rectangulaires **OT**, **O$\mathcal{E}$** portons en abscisses des longueurs proportionnelles aux températures absolues et en ordonnées des longueurs proportionnelles aux valeurs de la force électromotrice $\mathcal{E}$ de la pile étudiée ; nous pourrons ainsi représenter dans le plan **TO$\mathcal{E}$** les variations de la force électromotrice avec la température. En un point de la courbe qui représente ces variations, menons une tangente ; soit α l'angle de cette tangente avec l'axe **OT**. Le coefficient angulaire de la tangente à la courbe considérée est

$$\text{tang. } \alpha = \frac{\partial \mathcal{E}}{T}$$

Si *tang. α est positif*, $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} > 0$ et *la force électromotrice de*

la pile va en croissant avec la température; si tang. α est négatif, $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} < 0$ et *la force électromotrice de la pile décroît quand la température s'élève.*

Helmholtz (1) a montré, en partant du postulatum de Gibbs, que l'on avait la relation

$$\text{tang. } \alpha = -\frac{E(C - V)}{T} \qquad (32)$$

On déduit de cette formule les conséquences suivantes:

$C - V > 0$ tang. $\alpha < 0$. La force électromotrice de la pile décroît lorsque la température s'élève;

$C - V = 0$ La force électromotrice de la pile est indépendante de la température;

$C - V < 0$ tang. $\alpha > 0$. La force électromotrice croît avec la température.

Or la formule (18) nous montre que, si une pile a une résistance intérieure négligeable, la quantité de chaleur dégagée dans cette pile par le passage d'une quantité **Jt** d'électricité a pour expression

$$(C - V)\,Jt$$

Entourons ce couple d'une enceinte telle qu'il ne puisse ni recevoir de la chaleur de l'extérieur ni en dégager à l'extérieur. $C - V$ étant positif, ce couple peut dégager à l'extérieur une quantité de chaleur $(C - V)\,Jt$; si on le met dans une enceinte imperméable à la chaleur, sa température s'élève et sa force électromotrice décroît avec le temps. Prenons, d'autre part, un couple pour lequel $C - V$ est négatif; si ce couple était en communication par conductibilité avec des corps extérieurs, il absorberait de la chaleur; si on le place dans une enceinte imperméable à la chaleur, il se refroidit et sa force électromotrice diminue en même temps que sa température. Il résulte donc de la formule (32) et, par suite, du postulatum de Gibbs que *si un couple est enfermé dans une enceinte imperméable à la chaleur, sa force électromotrice diminue avec le temps.*

Cette proposition reçoit de l'expérience une vérification qua-

1. H. von Helmholtz, Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge, I. (Préambule du mémoire lu à l'Académie des Sciences de Berlin, le 2 février 1882. — Sitzungsberichte der Berliner Akademie, 1882, p. 2).

litative et de plus la formule a été l'objet de la part de Siegfried Czapski (1) de vérifications quantitatives.

B. — *Variations de la force Electromotrice $\mathcal{E}$ avec la pression.* — Sur deux axes rectangulaires **OP**, **O$\mathcal{E}$**, portons en abscisses des longueurs proportionnelles aux pressions supportées par un élément de pile et en ordonnées des longueurs proportionnelles aux valeurs de la force électromotrice $\mathcal{E}$ de la pile étudiée ; nous pouvons ainsi représenter dans le plan **P**O$\mathcal{E}$ les variations de la force électromotrice avec la pression. En un point de la courbe qui représente ces variations, menons une tangente ; soit β l'angle que fait cette tangente avec l'axe **OP**. Le coefficient angulaire de la tangente à la courbe considérée est donné par la relation

$$\text{tang. } \beta = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathbf{P}}.$$

Helmholtz a montré en partant du postulatum de Gibbs que si **W** est la variation de volume que subit la pile soumise à la pression **P** pendant le passage d'une quantité d'électricité égale à l'unité, on a la relation

$$\text{tang. } \beta = -\mathbf{W}. \tag{33}$$

Si donc la réaction dont la pile est le siège est accompagnée d'une augmentation de volume, la force électromotrice de la pile décroit lorsque la pression croît.

Si, au contraire, la réaction dont la pile est le siège est accompagnée d'une diminution de volume, la force électromotrice de la pile croît avec la pression.

Si la réaction n'est pas accompagnée d'une variation de volume sensible, la force électromotrice est sensiblement indépendante de la pression.

Les piles qui dégagent des gaz, telle que la pile de Bunsen, sont le siège d'une réaction chimique accompagnée d'une augmentation de volume considérable ; la force électromotrice de semblables piles est d'autant plus faible que la pile fonctionne sous une pression plus considérable. Les piles à gaz sont, au contraire, le siège d'une réaction chimique accompagnée d'une grande contraction : la force électromotrice de ces piles aug-

1. S. Czapski. Ueber die thermische Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente und ihrer Beziehung zur freien Energie derselben. (Wiedemann's Annalen, t. X, p. 895, 1884).

mente avec la pression. Enfin, dans les piles où aucun élément gazeux n'entre en jeu, telle que la pile de Daniell, la réaction chimique n'entraîne qu'une faible variation de volume ; ces piles ont donc une force électromotrice sensiblement indépendante de la pression.

La formule (33) a d'ailleurs été, de la part de M. Gilbaut, l'objet de vérifications quantitatives très concluantes.

Voici le tableau qui résume les résultats de ses recherches (1).

PILES	— W	Tang. $\beta = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial P}$ (évalué en $\frac{1}{10.000}$ volt. P évalué en centaines d'atmosphères).
I. Daniell (8 % Zn So^4; 24 % $CuSo^4$ ...	+ 7,18	+ 6,84
II. Daniell (20 % Zn So^4 ; Cu So^4 à saturation)	+ 5,17	+ 5,00
III. Daniell (27,56 % Zn So^4 ; $CuSo^4$ à saturation)	+ 2,2	+ 2,00
IV. Warren dela Rue (1 % Zn Cl^2)....	+ 6,62	+ 7,00
V. Warren de la Rue (40 % Zn Cl^2...	— 5,04	— 5,00
VI. Accumulateur Planté (8,8 % So^4H^2)	— 12,70	— 12,00
VII. Volta.....	— 586	— 600
VIII. Bunsen.....	— 383	— 405
IX. Pile à Gaz.....	+ 865	+ 845

1 H. Gilbaut. Variation de la force électromotrice des piles avec la pression. (C. R. T. 113 p. 465, 1891) — Etude sur la variation de la force électromotrice des piles avec la pression. (La lumière électrique, T. 42 p. 7 et 63, 1891. — Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse. T. V. - 1891).

TABLE DES PARAGRAPHES

PAGES

Préface. Le perpétuel mobile et le perpétuel moteur; étude historique sur le problème du mouvement perpétuel..... 1

Introduction..... 15

CHAPITRE I. **Principe de l'équivalence de la chaleur et du travail.**

§ 1. *Le Travail et la Force vive*..... 21

1. Travail d'une force constante en grandeur et en direction. — 2. Travail de la pesanteur. — 3. Travail des forces appliquées à un système. — 4. Travail produit par un système. — 5. Dans certains cas, le travail effectué par un système dépend seulement de l'état initial et de l'état final de ce système. — 6. En général, le travail produit par un système dépend de toute la modification imposée à ce système. — 7. Potentiel externe. — 8. Force vive. — 9. Travail externe. Travail interne.

§ II. *Principe de l'équivalence de la chaleur et du travail*..... 30

1. Perte de force vive et dégagement de chaleur dans un mécanisme abandonné à lui-même. — 2. Equivalent mécanique de la chaleur. — 3. Cycle fermé. — 4. Principe de l'équivalence entre la chaleur et le travail pour un cycle fermé. — 5. Unités de quantité de chaleur. — 6. Extension du principe de l'équivalence entre la chaleur et le travail à une modification non fermée. — 7. Energie interne. — 8. Energie potentielle. Energie cinétique, Energie totale. — 9. Principe de la conservation de l'Energie. — 10. Manière d'exprimer que les transformations d'un système sont régies par le principe de l'équivalence.

§ III. *Application du principe de l'équivalence de la chaleur et du travail à la calorimétrie chimique*..... 49

1. La quantité de chaleur absorbée par un système qui éprouve une modification ne dépend pas seulement de l'état initial et de l'état final. — 2. Cas où la quantité de chaleur absorbée par un système ne dépend que de l'état initial et de l'état final. — 3. Importance, en calorimétrie chimique, de la loi précédente. — 4. Chaleur de formation sous pression constante et sous volume constant. — 5. Cas où les deux chaleurs de formation sont égales entre elles. — 6. Relation générale entre les deux chaleurs de formation. — 7. Influence de la température sur les chaleurs de formation.

CHAPITRE II. **Le Principe de Carnot-Clausius.**

§ 1. *La Modification réversible*..... 60

1. Définition et premier exemple d'une modification réversible. — 2. Autres exemples de modifications réversibles. Transformations d'une masse de gaz enfermée dans un cylindre. Vaporisation de l'eau. — 3. Dans les systèmes à frottement, une suite continue d'états d'équilibre n'est pas une modification réversible. — 4. Dans les systèmes capables de déformations permanentes, une suite continue d'états d'équilibre n'est pas, en général, une modification réversible. — 5. Systèmes dans lesquels toute suite continue d'états d'équilibre est une modification réversible. Utilité de la considération de la modification réversible.

§ 11. *Le Principe de Carnot-Clausius*..... 77

1. Définition de la température absolue. — 2. Enoncé du Théorème de Carnot-Clausius. — Modification isothermique- Modification adiabatique. — 4. Cycle de Carnot. — 5. Coefficient économique ou rendement d'un cycle de Carnot. — 6. Quantité de travail dégradée dans le parcours d'un cycle de Carnot réversible. — 7. Principe de la dégradation du travail ou de la dégradation de l'énergie. — 8. Nécessité de définir l'agent de transformation d'une quantité de chaleur en travail. — 9. Rendement d'un cycle se rapprochant d'un cycle de Carnot. Remarque importante de Moutier.

CHAPITRE III. **L'Entropie.**

§ 1. *Définition de l'entropie*..... 90

1. Théorème de l'état initial et de l'état final. — 2. Enoncé du principe de Carnot-Clausius pour une transformation réversible quelconque. Entropie. — 3. Conditions nécessaires et suffisantes pour que les états d'équilibre d'un système soient soumis au principe de la conservation de l'énergie et au principe de Carnot-Clausius.

§ 11. *Le diagramme entropique*..... 97

1. Représentation graphique de la quantité de chaleur absorbée dans une modification réversible d'un système. — 2. Représentation d'un cycle fermé. — 3. A une courbe fermée dans le plan **TOS** ne correspond pas toujours un cycle fermé. — 4. La représentation dans le plan **TOS** des propriétés d'un système exige que la masse de ce système reste constante dans toutes ses transformations. — 5. Modifications isothermiques. Modifications isentropiques. — 6. Cycle de Carnot réversible. — 7. Cycle réversible quelconque inscrit dans un cycle de Carnot, — 8. Dans quel sens faut-il entendre cette proposition: le cycle de Carnot réversible est un cycle de rendement maximum.

CHAPITRE IV. **L'Energie Utilisable.**

§ 1. *Principe de la dissipation de la force vive*..... 110

1. Cycle non réversible. Inégalité de Clausius. — 2. Cycle isother-

mique réel. — 3. Impossibilité du mouvement perpétuel. Principe de la dissipation de la force vive. — 4. Des machines en régime permanent.

§ 11. *Transformations compensées et non compensées*..... 115

1. Définition de la transformation compensée et de la transformation non compensée. — 2. Principe de l'accroissement de l'entropie d'un système isolé. — 3. Travail compensé et travail non compensé en une modification isothermique. — 4. Expression du travail non compensé accompli dans une modification isothermique. — 5. Quand un système parcourt un cycle isothermique réel, le travail non compensé est égal au travail des résistances passives. — 6. Extension du théorème précédent au cas d'une modification isothermique ouverte. — 7. Extension du théorème précédent au cas où un système dont tous les points sont à la même température éprouve une modification quelconque. — 8. Actions de viscosité et de frottement. — 9. L'égalité de Clausius s'applique aux modifications réelles d'un système lorsque le travail des actions de viscosité et de frottement est négligeable. — 10. Importance de ce théorème au point de vue de l'application de la Thermodynamique aux machines thermiques.

§ 111. *Principes de la dissipation de l'énergie utilisable et de l'accroissement de l'Entropie* 132

1. Energie utilisable ou énergie libre. — 2. Principe de la dissipation de l'énergie utilisable. — 3. L'effet mécanique utile produit par une réaction isothermique peut être supérieur au produit de l'équivalent mécanique de la chaleur par la variation de l'énergie interne du système pendant la modification considérée. — 4. Effet mécanique utile d'une modification adiabatique. — 5. Il n'y a pas dissipation d'énergie utilisable dans une modification adiabatique. — 6. Principe de l'accroissement de l'entropie. — 7. Les deux principes de la dissipation de l'énergie utilisable et de l'accroissement de l'entropie ne sont que des cas particuliers d'un principe plus général. — 8. Relation entre les effets mécaniques utiles produits en deux modifications, l'une isothermique, l'autre adiabatique. — 9. Application à la théorie des explosifs. Potentiel d'un explosif.

§ IV. *Principe du Travail maximum*.. 143

1. Interprétation de la notion de travail non compensé. — 2. Vivacité d'une réaction; réactions très peu vives. — 3. Réactions très vives; principe du travail maximum.

CHAPITRE V. **Chaleur chimique et chaleur voltaïque**..... 148

1. Quantité de chaleur dégagée dans un circuit voltaïque. — 2. Loi de Becquerel et Helmholtz. — 3. Correction à la loi précédente dans le cas où le courant produit un effet mécanique, — 4. Définition de la Chaleur Chimique, — 5. Force électromotrice d'une pile. — 6. Effet mécanique qu'une pile peut produire au moyen d'un électromoteur parfait. — 7. Définition de la Chaleur Voltaïque. — 8. Relation entre la Chaleur Chi-

mique et la Chaleur Voltaïque. — 9. Chaleur confinée dans la pile ou Chaleur Secondaire. — 10. Détermination expérimentale de la Chaleur Secondaire et de la Chaleur Voltaïque. — 11. La Chaleur Chimique est supérieure à la Chaleur Voltaïque. — 12. La Chaleur Chimique est égale à la Chaleur Voltaïque. — 13. La Chaleur Chimique est inférieure à la Chaleur Voltaïque — 14. Postulatum de Gibbs. — 15. Chaleur non compensée et Chaleur Voltaïque. — 16. Détermination expérimentale des grandeurs $(U_1 - U_0)$, τ, $(S_1 - S_0)$. — 17. Retour au principe du travail maximum. — 18. Vérifications expérimentales du Postulatum de Gibbs; variations de la force électromotrice d'une pile avec la température et avec la pression 170

TABLE ALPHABETIQUE DES NOMS D'AUTEURS

Albert le Grand.. ..... 2.
Alembert (d')..... 6, 12.
Alexandre d'Aphrodisias. 22.
Aristote..... 2, 11.
Averroès..... 2.
Bacon (Roger)..... 2.
Becquerel (Edmond).... 149, 161.
Belpaire..... 98.
Berthelot..... 54, 146.
Berthollet..... 52.
Blondlot..... 16, 38, 78.
Bourget..... 89.
Braun..... 157.
Cardan..... 4.
Carnot (Lazare)..... 6.
Carnot (Sadi)..... 7, 8, 11, 17, 37, 60, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 88, 90, 91, 93, 94, 95, 106, 107, 108, 109, 110, 116.
Clausius..... 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 17, 18, 37, 47, 49, 60, 76, 77, 78, 79, 80, 88, 90, 91, 93, 94, 95, 96, 97, 110, 116, 117, 118, 128, 129, 130, 131.
Colding..... 10.
Cotterill..... 98.
Czapski ..... 169.
Davy..... 37.
Descartes..... 4, 5, 10.
Duhem..... 13, 15. 16, 30, 52, 60, 78, 79, 97, 113, 128, 145 147, 148.
Edlund..... 157.
Euler..... 6,
Faraday..... 148, 150.
Favre..... 149, 150, 151, 156. 157.
Folie..... ..... 37, 96.
Galilée..... 5, 12.
Gibbs..... 13, 15, 98, 134, 164, 167.
Gilbaut..... 170.
Gray..... 98.
Helmholtz..... 13, 15, 134, 149, 168, 169.
Hermann..... 98.
Hess..... 52.
Hortsmann..... 13.
Jahn..... 158.

Joule..... 10.
Jouguet..... 131.
Kirchhoff..... 97.
Lagrange..... 6.
Laplace..... 6, 17, 52.
Lavoisier..... 17, 52.
Leibniz ..... 5, 10.
Léonard de Vinci..... 3, 4.
Linde..... 98.
Lippmann..... 16, 38, 78.
Mayer (Robert)..... 10, 37.
Matignon..... 54.
Maxwell..... 13, 134.
Moutier..... 13, 86, 89.
Pierre le Pélerin..... 3.
Pionchon..... 15.
Pelabon..... 67, 71.
Pellat..... 16, 38.
Poincaré..... 16.
Raoult..... 157.
Rayleigh ..... 13, 15.
Rumford..... 37.
Sarrau..... 142, 143.
Schrœtter ..... 98.
Séguin ..... 37.
Simplicius..... 2.
Swinburne..... 13.
Thomsen ..... 146, 147.
Thomson (W.-lord Kelwin)..... 11, 12, 15, 47, 78, 79, 118.
Zeuner..... 45, 98.

GRENOBLE. - IMPHIMERIE GENÉRA—

47 c

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

Quai des Grands-Augustins, 55, PARIS (6e).

DEFAYS (J.) et **PITTET (H.)**, Ingénieurs civils, Lauréats de la Société industrielle du Nord de la France. — **Etude pratique sur les différents systèmes d'Eclairage.** (*Gaz, Acétylène, Pétrole, Alcool, Electricité*) Petit in-8; 1902.

Broché..... 2 fr. 50 c. | Cartonné..... 3 fr.

DUMONT (G.), Ingénieur des Arts et Manufactures, vice-président de la Société des Ingénieurs civils. — **Electromoteurs et leurs applications.** Petit in-8, avec 63 figures, 1897.

Broché..... 2 fr. 50 c. | Cartonné..... 3 fr.

FABRY (Ch.), Ancien Elève de l'Ecole Polytechnique, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Marseille. — **Les piles électriques.** Petit in-8, avec 34 figures; 1897.

Broché..... 2 fr. 50 c. | Cartonné..... 3 fr.

GAY (A.), Ancien Elève de l'Ecole Polytechnique. — **Les Câbles sous-marins.** *Fabrication.* Petit in-8, avec 10 figures; 1902.

Broché..... 2 fr. 50 c. | Cartonné..... 3 fr.

GERARD (Eric), Directeur de l'Institut électrotechnique Montefiore, Ingénieur principal des Télégraphes, Professeur à l'Université de Liège. — **Mesures électriques.** Leçons professées à l'Institut électrotechnique Montefiore, annexé à l'Université de Liège. Grand in-8 de 532 pages, avec 217 figures. Cartonné, toile anglaise; 1900..... 12 fr.

JANET (Paul). — **Premiers principes d'Electricité industrielle.** *Piles. Accumulateurs. Dynamos. Transformateurs.* 5e édition. In-8, avec 169 figures; 1903 (*Ouvrage couronné par l'Académie des Sciences*) 8 fr.

LOPPÉ (F.), Ingénieur des Arts et Manufactures. — **Accumulateurs électriques.** 2e édition entièrement refondue. Petit in-8, avec 67 figures. 1901.

Broché..... 2 fr. 50 c. | Cartonné..... 3 fr.

LOPPÉ (F.), Ingénieur des Arts et Manufactures. — **Les Transformateurs de tension, courants alternatifs.** Petit in-8, avec figures; 1897.

Broché..... 2 fr. 50 c. | Cartonné..... 3 fr.

PELLAT (H.), Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. — **Cours d'Electricité** (*Cours de la Faculté des Sciences*) 3 volumes grand in-8 se vendant séparément.

Tome I : *Electrostatique. Loir d'Ohm. Thermoélectricité.* Grand in-8 de IV-529 pages, avec 155 figures; 1901..... 10 fr.

Tome II : *Electrodynamique. Magnétisme. Induction.*..... 18 fr.

Tome III : *Electrolyse. Electro-capillarité, etc.* (*En préparation*).

PICOU (R.-V.), Ingénieur des Arts et Manufactures. — **La distribution de l'Electricité. Installations isolées.** (2e édit.) Petit in-8, avec 20 figures; 1897.

Broché..... 2 fr. 50 c. | Cartonné..... 3 fr.

PICOU (R.-V.). — **La distribution de l'électricité. Usines centrales.** (2e édition). Petit in-8, avec 57 figures; 1898.

Broché..... 2 fr. 50 c. — Cartonné..... 3 fr.

PICOU (R.-V.). — **Canalisations électriques.** *Lignes aériennes industrielles.* Petit in-8, avec 80 figures; 1898.

Broché..... 2 fr. 50 c. | Cartonné..... 3 fr.

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES ÉDITÉES A GRENOBLE

Institut Électrotechnique de l'Université de Grenoble

LEÇONS D'ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE

PAR

J. PIONCHON

Directeur de l'Institut. — Professeur à l'Université.

PREMIER VOLUME (*) : **Electrostatique. — Magnétisme. — Electromagnétisme. — Electrocinétique — Electrothermie. — Electrochimie.**

1 volume in-8 de 503 pages avec 149 figures dans le texte, broché. **10** francs.

DEUXIEME VOLUME (**) : **Induction magnétique. — Induction. — Alternoélectrocinétique. — Alternoélectromagnétisme. — Electroénergétique.**

Ce volume in-8, de 600 pages, avec figures dans le texte, broché. **12** francs

Les deux volumes ci-dessus contiennent les **Eléments d'Électricité et de Magnétisme applicables à l'Electrotechnique.**

Les volumes suivants seront consacrés aux **Notions fondamentales concernant la production et l'utilisation industrielles de l'énergie électrique :**

par **courants continus ;**
et par **courants alternatifs.**

BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉLÈVE-INGÉNIEUR

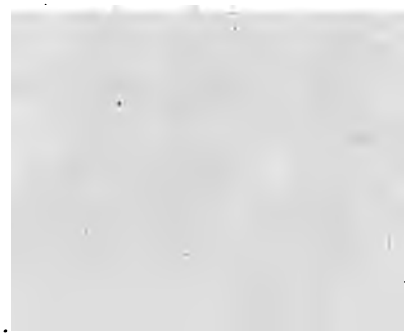
SOUS PRESSE

Pour paraître prochainement :

PIONCHON (J.), Directeur de l'Institut électrotechnique de l'Université de Grenoble. — **Principes de Trigonométrie rectiligne et sphérique,** *avec un appendice sur les valeurs et mesures de figures géométriques*, 1 volume in-8, d'environ 150 pages, avec figures.

Dresdeurs mécaniques *(Notions fondamentales sur l'évaluation numérique des)*, 1 vol. in-8, d'environ 150 pages, avec figures.

BARBILLION (L.), Sous-Directeur de l'Institut électrotechnique de l'Université de Grenoble. — **Résistance des Matériaux**, 1 volume in-8, d'environ 180 pages, avec figures.

MARCHIS (M.-L.), Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux. — **Thermodynamique (II)** 1 volume in-8, d'environ 180 pages, avec figures.

M. DUCASNE, Professeur à l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées. — **Nomographie**, 1 vol. in-8, d'environ 150 pages, avec figures.